

Untersuchung des Korrosionsverhaltens von
unlegiertem Stahl im ein- und zweiphasigen

Dioxan - HCl - H₂O - System

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften im

Fachbereich Chemie

an der

Johann Wolfgang Goethe - Universität

zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Tatiana Czepurnyi, geb. Mozgovoy

aus 3500 Kassel

6000 Frankfurt am Main, 1976

Untersuchung des Korrosionsverhaltens von
unlegiertem Stahl im ein- und zweiphasigen

Dioxan - HCl - H₂O - System

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften im

Fachbereich Chemie

an der

Johann Wolfgang Goethe - Universität

zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Tatiana Czepurnyi, geb. Mozgovoy

aus 3500 Kassel

6000 Frankfurt am Main, 1976



**Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Chemie
der Universität Frankfurt am Main.**

Dekan: Prof. Dr. H. Heydtmann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Heitz

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Brauer

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0037

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen von Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Korrosion, das seit einigen Jahren im Dechema-Institut, Frankfurt am Main, bearbeitet wird.

Für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit bin ich der DECHEMA sehr zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. Heitz möchte ich meinen aufrichtigen Dank sagen für die Themenstellung, Betreuung und wertvollen Diskussionen.

Auch Herrn Dr. G. Kreysa sei an dieser Stelle für viele hilfreiche Diskussionen gedankt.

Allen Kollegen und Kolleginnen, die fachlich und menschlich mit Rat und Tat verständnisvoll zur Seite standen und dadurch viel zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, möchte ich meinen Dank ausdrücken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeiner Teil	4
2.1. Entmischungsbereich im System Dioxan-H ₂ O-HCl	4
2.2. Aufgabenstellung und Versuchsbedingungen	8
3. Experimentelles	13
3.1. Versuchsmethodik	13
3.2. Versuchsanordnung	21
3.2.1. Elektrodensystem	21
3.2.2. Zelle und Eingänge	25
3.2.3. Meßinstrumente	28
3.3. Versuchsdurchführung	30
4. Ergebnisse	34
4.1. Ergebnisse der Messungen mit dem Zweielektrodensystem	36
4.2. Ergebnisse der Massenverlustmessungen	39
4.3. Ergebnisse der Messungen mit dem Dreielektrodensystem	42
5. Diskussion	65
5.1. Programm für die Durchführung der Diskussion	65
5.2. Die anodische Eisenauflösung	67
5.3. Die kathodische Wasserstoffentwicklung	81
5.4. Versuch einer Deutung der Meßergebnisse	86
5.5. Fehlerbetrachtung	103
6. Zusammenfassung	106
7. Zusammenstellung der verwendeten Symbole	109
8. Literaturverzeichnis	115

Untersuchung des Korrosionsverhaltens von unlegiertem Stahl im ein- und zweiphasigen Dioxan-HCl-H₂O-System

1. Einleitung und Problemstellung

Unter Korrosion versteht man die Zerstörung eines Werkstoffes durch chemische oder elektrochemische Reaktion mit dem umgebenden Medium, wobei die Reaktion an der Phasengrenze zwischen Werkstoff und Medium stattfindet.

Die wichtigste Korrosionsform ist die elektrolytische Korrosion, bei der ein elektrisch leitender Werkstoff, etwa ein Metall, durch ein Medium mit elektrolytischer Leitfähigkeit zerstört wird. Ihr Merkmal ist der Durchtritt von Ladungen durch die Phasengrenze Metall/Elektrolyt.

Die verbreitetsten Typen der elektrolytischen Korrosion sind die atmosphärische Korrosion und die Korrosion in Wässern, bei denen O₂ und H₂O an der Korrosionsreaktion teilnehmen. Zunehmende Bedeutung infolge der wachsenden Zahl organischer Systeme in der Technik gewinnt die Korrosion durch organische protische Flüssigkeiten. Diese organischen Flüssigkeiten haben oft, im Gegensatz zu wässrigen Lösungen, die unangenehme Eigenschaft, sich in zwei flüssige Phasen zu trennen, wobei die eine Phase mit stärkerem organischen Anteil aprotisches Verhalten, die andere dagegen stark protisches, aggressives Verhalten zeigt.

Bisher ist die Korrosion in solchen ein- und zweiphasigen Systemen wenig untersucht worden. In den zusammenfassenden Übersichten (zum jeweiligen Stand des Wissens) über die Korrosion in organischen Medien - von Schwabe (1), Bukowiecki (2), Schmidt (3), Demo (4) und Heitz (5,6) - werden nur bei Bukowiecki und Heitz diese Systeme erwähnt. Beide Autoren (2;5-10) berichten jedoch hauptsächlich über Systeme, bei denen sich eine aggressive Zweitphase als Folge der Korrosionsreaktion bildete, sich auf der Metalloberfläche abschied und den korrosiven Angriff verstärkte.

Wie aber verhält sich eine zweiphasige Flüssigkeit gegenüber dem Metall, wenn die Phasentrennung unabhängig von einer möglichen Korrosionsreaktion von vornherein vorliegt ?

Einen Beitrag zur Klärung dieser Frage soll die vorliegende Arbeit leisten. Um die Zweiphasenbildung von chemischen Vorgängen im angreifenden Medium unabhängig zu machen, wurde für die Untersuchungen das System Dioxan-HCl-H₂O ausgewählt, da in diesem Falle ein- und zweiphasige Zustände durch einfaches Verändern der Zusammensetzung realisiert werden können. Bei diesem System ist das Entmischungsgebiet verhältnismäßig klein und der Übergang vom homogenen zum heterogenen Zustand der Lösung gut erfaßbar. Ein weiterer Grund für die Wahl dieses Systems war, daß bereits viele seiner physikalischen Eigenschaften, deren Kenntnis für die Deutung der Ergebnisse von Vorteil ist, in zahlreichen Arbeiten behandelt worden sind.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, zu untersuchen, wie sich die Phasentrennung in der Lösung auf die Korrosion von unlegiertem Stahl auswirkt und einen möglichen Mechanismus für die Auflösung des Metalls vorzuschlagen. Unlegierter Stahl wurde als Werkstoff ausgewählt, da er in der Praxis bei der Handhabung organischer Medien am häufigsten eingesetzt wird und auch bei der Lagerung von Dioxan Verwendung findet.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Entmischungsbereich im System



Obwohl das Dioxan $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ ein verschwindend kleines

Dipolmoment $\vec{m}_D = 0,45$ Debye (11) besitzt, ist es in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar (Dipolmoment $\vec{m}_{H_2O} = 1,84$ Debye). Stallard und Amis (12) haben zur Erklärung ihrer Ergebnisse bei der Messung der Verdampfungswärmen des Dioxan-Wasser-Gemische vermutet, daß das Dipolmoment des Wassers mit einem induzierten Dipolmoment des Dioxans in Wechselwirkung tritt. Die Dielektrizitätskonstante des Systems Dioxan-Wasser ist von Åkerlöf und Short (13) bei verschiedener Lösungszusammensetzung und verschiedenen Temperaturen gemessen worden. Bei 20 °C fällt die Dielektrizitätskonstante von dem Wert $\epsilon' = 81$ (reines Wasser) zum Wert $\epsilon' \approx 2,2$ (reine Dioxanlösung; temperaturunabhängig) ab. Aus diesem Wert der Dielektrizitätskonstante für reines Dioxan folgt wegen seiner großen Molmasse ein ziemlich großes induziertes Dipolmoment: $\vec{m}_{ind} = \alpha' \cdot \vec{E}$ ($\vec{E}$ = lokales elektrisches Feld, das auf das Molekül wirkt, α' = Polarisierbarkeit eines Moleküls). α' ist für nichtpolare Dielektrika mit ϵ' über die Clausius-Mosotti-Gleichung verknüpft und hat für Dioxan den Wert $\alpha'_D \approx 86 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ (eigene Berechnung). Wasser hat dagegen die Polarisierbarkeit $\alpha'_{H_2O} = 14,8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ (14, S. 1058).

Mit steigendem Dioxangehalt der Dioxan-H₂O-Lösung werden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen H₂O-Molekülen zunehmend durch Wechselwirkungen zwischen Dipol und induziertem Dipol abgelöst. Dies bewirkt, daß die Stärke der Wechselwirkung etwa konstant bleibt und damit auch die Verdampfungswärme. Zwischen 20 mol % und 90 mol % Dioxan sinkt sie nur um etwa 100 Joule/g ab (12).

Außerdem hat Dioxan die Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zu Wasser zu bilden (15). Da es aber nur ein Proton-Akzeptor ist, bildet es keine intermolekulare Assoziate, was durch den Wert der Trouton-Konstante $\Delta S_{\text{verd.}} = 21,2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$ (16) bestätigt wird.

Betrachtet man die Dampfdruckkurven des Dioxan-Wasser-Gemisches, die bei 25, 35 und 50 °C (12; 14, S. 283; 16) gemessen worden sind, so muß man aus der stark positiven Abweichung vom Idealverhalten nach dem Raoultschen Gesetz darauf schließen, daß der Betrag der Wechselwirkungsenergie zwischen Wasser und Dioxan kleiner ist als der Betrag aus dem Mittelwert der Wechselwirkungsenergien zwischen gleichartigen Molekülen. Gibt man nun eine dritte Komponente (im Sinne von Gibbs) hinzu, die in Wasser dissoziiert, in Dioxan aber nur molekular gelöst wird, z.B. anorganische Salze (17;18) oder HCl (19;20;21), so tritt diese als Konkurrent zu Dioxan auf und bewirkt eine Entmischung der Lösung (22).

Die Löslichkeit von HCl im Dioxan-Wasser-Gemisch ist von Robinson und Selkirk (19) und von Grubb und Osthoff (20) bei 25 °C untersucht worden. Grubb und Osthoff (20) bestimmten den Verlauf der Binodalkurve^{*} mit der Titrationsmethode (23;24). Robinson und Selkirk (19) ermittelten mit Hilfe einer Analysenmethode (23;24)

^{*}) Erläuterung siehe nächste Seite

die Zusammensetzung und maßen den Brechungsindex der koexistierenden Phasen und legten damit die Konoden fest.*

Abb. 1 zeigt die von Grubb und Osthoff gemessene Binode zusammen mit eigenen Meßwerten, dargestellt in einem Ausschnitt des Gibbschen Dreikomponentendiagramm. Die beiden eingezeichneten Konoden stammen aus eigenen Messungen. Bei der Binode handelt es sich um eine geschlossene Kurve in der Form einer Ellipse. Nach dem Gibbschen Phasengesetz bleibt bei kleiner Veränderung von Temperatur und Druck das Gleichgewicht zwischen den drei Phasen (2 flüssige, 1 gasförmige), mit anderen Zusammensetzungen der konjugierten Phasen, erhalten. Im System Dioxan-H₂O-HCl behält die Binode bei 10 °C (21) die Form der Ellipse, nur dreht sich die große Achse etwas mehr in Richtung Dioxan-Wasser-Seite des Dreiecks. Bei Veränderung von Druck und Temperatur muß die Zusammensetzung der konjugierten Phasen jedesmal neu experimentell ermittelt werden. Eine theoretische Berechnung ist nicht möglich, da bisher kein Modell bekannt ist, mit dem man die Abweichung vom Idealverhalten nach dem Raoultschen Gesetz bei Anwesenheit von Wasser und (bei bestimmter Zusammensetzung) Verhalten als starker Elektrolyt beschreiben könnte (22).

*) Binodalkurve: Begrenzung des Entmischungsbereiches.
Eine geschlossene Binodalkurve nennt man Inselkurve.

Konode: Gerade, die zwei Punkte auf der Binode verbindet. Die Endpunkte geben die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen an.

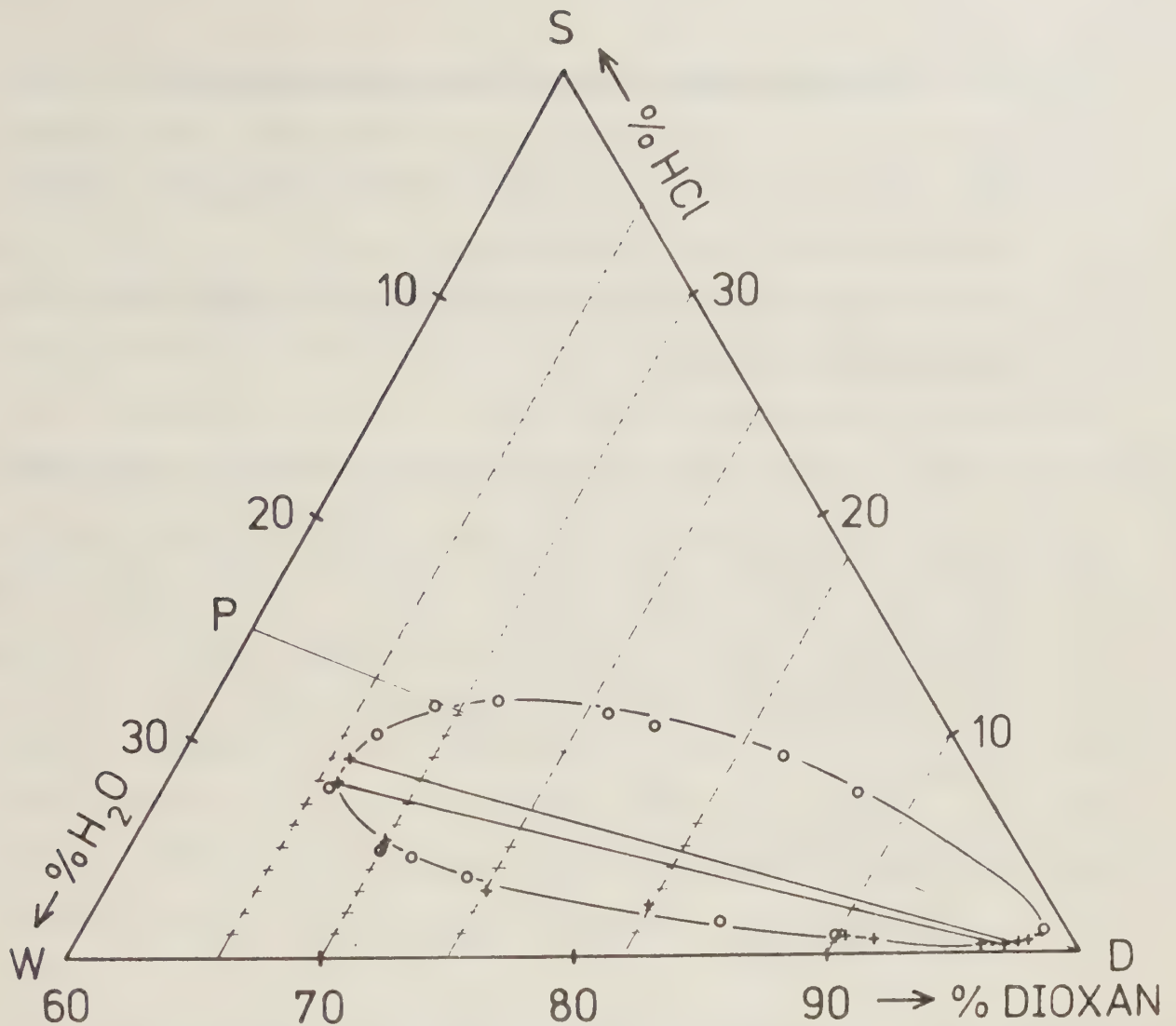


Abb. 1: Ausschnitt aus dem Gibbsschen Dreikomponentendiagramm des Systems Dioxan-HCl-H₂O mit Entmischungsbereich bei 25 °C

(Konzentrationen in Gew. %)

o Meßpunkte von Grubb und Osthoff (20)

+ eigene Meßpunkte

(weitere Erläuterungen im Text)

Der zweiphasige Zustand der Lösung mit feiner Verteilung der im Unterschub vorhandenen Phase ist an eine intensive Rührung gebunden. Die Größe der Tröpfchen liegt in der Größenordnung 0,3 bis 0,5 mm. Bei Vergrößerung des Volumens der dispergierten Phase und bei Abnahme der Rührgeschwindigkeit nimmt die Tröpfchengröße zu. Wird die Rührung ganz ausgeschaltet, dann trennt sich das Zweiphasensystem in zwei Schichten.

2.2. Aufgabenstellung und Versuchsbedingungen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, soll der Einfluß der Phasentrennung des flüssigen Mediums auf die Korrosionsgeschwindigkeit des unlegierten Stahls bei Sauerstoffausschluß untersucht werden.

In dem System Dioxan-HCl-H₂O liegt das Entmischungsgebiet im Bereich hoher Dioxan- und kleiner HCl-Konzentrationen (vgl. Abb. 1). Deshalb wird dieser Bereich vom Versuchsprogramm erfaßt. Dabei wird die Korrosionsgeschwindigkeit als Funktion der HCl-Konzentration mit dem Dioxangehalt als Parameter untersucht.

Folgende Lösungen wurden verwendet:

66 % Dioxan,	1	≤	% HCl	≤	10
70 % "	1	≤	% HCl	≤	11
75 % "	1	≤	% HCl	≤	5
82 % "	1	≤	% HCl	≤	6
90 % "	0,5	≤	% HCl	≤	2

(Falls nicht gesondert erwähnt, handelt es sich stets um Gew.%)

In Abb. 1 sind diese Lösungszusammensetzungen dargestellt durch schräge Kreuze auf den Linien gleicher Dioxankonzentration (unterbrochene Linien parallel zur Seite WS des Dreiecks).*)

Die Kreuze im Innern der Binode stellen zweiphasige Lösungen dar, deren Zusammensetzungen durch die Endpunkte der Konoden,

*) Näheres zur Darstellung im Dreikomponentendiagramm siehe L. Alders (24) und E. Müller (23).

auf der das jeweilige Kreuz liegt, dargestellt werden. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur zwei Konoden eingezeichnet worden.)

Die 70%-, 82%- und 90%-Dioxanlösungen sind bereits von verschiedenen Autoren auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht worden, so daß Anhaltspunkte für verschiedene Erklärungen der Verhaltensweise der Lösung zur Verfügung stehen.

Wie man sieht, sind 70%-, 75%-, 82%- und 90%-Dioxan-Lösungen bei kleinen HCl-Gehalten homogen und ab einem bestimmten HCl-Gehalt heterogen. Bei Steigerung des HCl-Gehaltes kann man also einen Wechsel im Phasenzustand erzielen und damit gegebenenfalls Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten erkennen. Die 66% Dioxan-Lösungen bleiben bei beliebigen HCl-Gehalten homogen und werden deshalb als Vergleichsmeßreihe hinzugezogen.

Wie man außerdem feststellen kann, liegen alle ausgewählten Lösungen unterhalb der Linie PD, die von der Dioxan-Ecke des Dreieckdiagramms auf die gegenüberliegende Seite des Dreiecks fällt. Diese Linie stellt Lösungen mit gleichem Gewichtsverhältnis $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ dar - nämlich 37 % HCl/ 63 % H_2O . Führt man HCl in Form von konzentrierter HCl_{aq} -Lösung ein, so kann man nur solche Lösungen herstellen, die unterhalb der erwähnten Linie PD liegen.

Wollte man Lösungen oberhalb der Linie PD untersuchen, so hätte man von einer Stammlösung mit festem H_2O /Dioxan-Verhältnis (z.B. 10 % H_2O / 90 % Dioxan) ausgehen müssen, in die dann HCl-Gas eingeleitet wird. Schwierigkeiten treten jedoch beim Sauerstoff-Freimachen der Lösung auf: Da das H_2O -Dioxan-Gemisch

keine ideale Lösung ist, hat die Gasphase über der Lösung nicht die gleiche Zusammensetzung wie die Lösung selbst (14;16). Durch Einleiten von Stickstoff würde die Gasphase ausgetauscht und die Lösung hätte sich langsam und unkontrolliert an Dioxan angereichert (wenn nicht Vorkehrungen getroffen werden, den Stickstoff von vornherein mit einer bestimmten Menge Dioxan zu versehen). Der Fehler aufgrund der ungenauen und wenig reproduzierbaren Zusammensetzung der Lösung wäre dann womöglich größer als die durch andere Effekte hervorgerufenen Änderungen des Korrosionsverhaltens.

Ein anderer Weg, Lösungen oberhalb der Linie PD herzustellen, bestände darin, HCl-Gas in Dioxan einzuleiten. Da aber starke Säuren (und starke Oxidationsmittel) den Dioxan-Ring sprengen (25), konnte diese Möglichkeit ebenfalls nicht realisiert werden.

Als Metall, dessen Korrosionsgeschwindigkeit untersucht werden sollte, wurde unlegierter Stahl der Sorten ST 37 (Stangenmaterial) - im folgenden "St I" genannt - und ST 1405 (kaltgewalztes Blech) - im folgenden "St II" genannt - ausgewählt.

Die Stähle haben folgende Zusammensetzung:

	St I	St II
C	0,1 %	0,1 %
Si	0,08 %	
Mn	0,48 %	
S	0,024 %	0,024 %
Cu	0,08 %	
P	0,012 %	0,039 %

Zur metallographischen Charakterisierung wurden die in den Ab-

bildungen 2 - 4 dargestellten Schliffbilder angefertigt. *)



Abb. 2: Metallographischer Schliff der Oberfläche (poliert mit Al_2O_3 , geätzt mit 2 %iger alkoholischer HNO_3) von Stahl I in 500-facher Vergrößerung. Ausschnitt 1



Abb. 3: Metallographischer Schliff der Oberfläche von Stahl I in 500-facher Vergrößerung. Ausschnitt 2

*) Für die Bestimmung der Stahlzusammensetzung und die Anfertigung der Schliffbilder sei an dieser Stelle Herrn Dr.W. Schwenk von der Fa Mannesmann, Herrn Oberingenieur M. Deuchler von der Fa. KSB/Pegnitz und Frl. Friedrich, der Metallographin des Dechema-Instituts, gedankt.



Abb. 4: Metallographischer Schliff der Oberfläche von Stahl II in 500-facher Vergrößerung.

Beide Stahlsorten unterscheiden sich wenig in der chemischen Zusammensetzung. Die Korngröße von Stahl II ist wesentlich kleiner als von Stahl I. Die Verteilung der Einschlüsse (Perlit) ist bei Stahl II homogener als bei Stahl I.

3. Experimentelles

3.1. Versuchsmethodik

Bei un- und niedriglegierten Stählen ist im allgemeinen sowohl die kathodische Reduktion der Wasserstoffionen als auch die anodische Auflösung des Eisens durch die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion bestimmt (26, S. 48).

Wird dem Metall ein bestimmtes Potential ε aufgeprägt, so steht in diesem Fall die Stromdichte, die ein Maß für die Nettoreaktionsgeschwindigkeit ist, mit dem Elektrodenpotential in einem exponentiellen Zusammenhang.

Laufen beim Ruhepotential ε_R der Elektrode nur die beiden Reaktionen - Fe/Fe⁺⁺- und H⁺/H₂-Reaktion - ab, und ist das Ruhepotential weit genug von beiden Gleichgewichtspotentialen entfernt, so sind für die mittlere Summenstromdichte i_s nur die anodische Eisenauflösung und die kathodische Wasserstoffreduktion zu berücksichtigen. Die beiden Rückreaktionen sind beim Eisen im allgemeinen vernachlässigbar.

Der Stromdichte-Potential-Zusammenhang ist dann folgender (27; 28; 29):

$$i_s = i_{\text{corr}} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_R}{\beta_{\text{Me}}} \right) - \exp \left(- \frac{\varepsilon - \varepsilon_R}{\beta_{\text{H}}} \right) \right] \quad [1]$$

i_{corr} = Korrosionsstromdichte, die ein Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls ist. $= i_s$ für $\varepsilon = \varepsilon_R$

$\beta_{\text{H}}, \beta_{\text{Me}}$ = Steigungen der Tafelgeraden für den kathodischen bzw. anodischen Ast der Stromdichte-Potential-Kurve im System des natürlichen Logarithmus (Nomenklatur nach Schwenk und Heitz (30)).

Von den sich in diesem Fall zur Verfügung stellenden Methoden zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit werden für diese Arbeit folgende verwendet:

1. Messung des Massenverlustes der Metallprobe in einer bestimmten Zeitspanne und Umrechnung auf Korrosionsstromdichte nach dem Faradayschen Gesetz.
2. Messung des Polarisationswiderstandes am Ruhepotential und Abschätzung der Korrosionsstromdichte nach der Stern-Geary-Beziehung (31;32).
3. Messung der Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) und Extrapolation der Tafelgeraden zum Ruhepotential.

Die Messung des Massenverlustes einer Metallprobe im aggressiven Medium ist dann ein Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls, wenn das sich bildende Korrosionsprodukt nicht am Metall haften bleibt. Verläuft die Korrosion gleichmäßig, so ergibt sich die nach dem Faradayschen Gesetz bestimmte mittlere Korrosionsstromdichte als Maß für die wahre Auflösungsgeschwindigkeit an jedem Flächenelement. Massenverlustmessungen liefern nur einen Mittelwert der Korrosionsgeschwindigkeit über die Zeit, erfassen aber sowohl Verluste durch elektrochemische als auch durch chemische (unter Bildung eines Übergangskomplexes) Auflösung.

Für die Bestimmung der Korrosionsstromdichte aus der Steigung des SPK am Ruhepotential haben Stern und Geary (31) eine Methode gegeben. Nach der Theorie von Wagner und Traud (33) gilt bei obigen Bedingungen für die Lage des Mischpotentials die folgen-

Beziehung:

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{\partial i_s}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = \left(\frac{1}{\beta_{Me}} + \frac{1}{\beta_H} \right) i_{corr} \quad [2]$$

R_p = Polarisationswiderstand bei Abwesenheit von Chemisorptionsschichten

$\eta = \varepsilon - \varepsilon_R$ = Polarisationsspannung

Die Stern-Geary-Methode beruht auf der Linearisierung der SPK für $-10 \text{ mV} < \eta < +10 \text{ mV}$. Bei $\beta_{Me} = 0,434 \cdot 30 \text{ mV}$ und $\beta_H = 0,434 \cdot 118 \text{ mV}$ ist der Fehler für die Steigung der Tangente in $\eta = 0$: $< 10 \%$. Bei Messungen mit dem Dreielektroden-system (Arbeits-, Bezugs- und Gegenelektrode) wird in potentiostatischer Arbeitsweise (27) der Mittelwert der Summenstromdichte bei kathodischer und anodischer Polarisation der Arbeitselektrode von gleichem Betrag gegen die Polarisation aufgetragen. Statt [1] wird also die symmetrisierte SPK aufgetragen.

$$\frac{i_s(+\eta) - i_s(-\eta)}{2} = i_s^* = i_{corr} \left(\sinh \frac{\eta}{\beta_{Me}} + \sinh \frac{\eta}{\beta_H} \right)$$

Diese Kurve hat bei $\eta = 0$ die gleiche Steigung [2] wie die Kurve [1].

Bei galvanostatischer Arbeitsweise (27) wird das Potential der Elektrode bei anodischem und kathodischem Strom gleichen Betrages durch die Arbeitselektrode gemittelt und die Stromdichte gegen den Mittelwert des Elektrodenpotentials aufgetragen.

Da mit dieser Methode gearbeitet wurde, soll die Stromdichte-Potential-Beziehung, die für diesen Fall noch nicht veröffentlicht ist, etwas ausführlicher hergeleitet werden:

Bei anodischem Strom i_s^a durch die Arbeitselektrode ist ihre Polarisation η_a

Bei kathodischem Strom i_s^c ist die Polarisation η_c

Bei $i_s^a = |i_s^c|$ gilt mit [1]:

$$i_s = \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_{Me}}\right) - \exp\left(\frac{-\eta_a}{\beta_H}\right) = \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_H}\right) - \exp\left(\frac{-\eta_c}{\beta_{Me}}\right) \quad [3]$$

η_c wird als $|\eta_c|$ eingesetzt.

Gesucht ist die Funktion $i_s = f\left(\frac{\eta_a + \eta_c}{2}\right)$

Setze:
$$\frac{\eta_a + \eta_c}{2} = \varphi$$

so gilt:
$$\eta_c = 2\varphi - \eta_a$$

eingesetzt in Beziehung [3] und umgeformt, ergibt sich

$$\eta_a = \frac{\beta_{Me} \cdot \beta_H}{\beta_{Me} + \beta_H} \cdot \ln \frac{\exp\left(\frac{2\varphi}{\beta_H}\right) + 1}{\exp\left(-\frac{2\varphi}{\beta_{Me}}\right) + 1}$$

dieses η_a , eingesetzt in die linke Seite der Beziehung [3] ergibt die gesuchte Funktion $i_s = f(\varphi)$

$$i_s = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{\beta_H}{\beta_H + \beta_{\text{Me}}} \cdot \ln \frac{\exp\left(\frac{2\varphi}{\beta_H}\right) + 1}{\exp\left(\frac{-2\varphi}{\beta_{\text{Me}}}\right) + 1}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_{\text{Me}}}{\beta_H + \beta_{\text{Me}}} \cdot \ln \frac{\exp\left(\frac{2\varphi}{\beta_H}\right) + 1}{\exp\left(\frac{-2\varphi}{\beta_{\text{Me}}}\right) + 1}\right) \right]$$

oder:

$$i_s = i_{\text{corr}} \left[\left(\frac{\exp\left(\frac{2\varphi}{\beta_H}\right) + 1}{\exp\left(\frac{-2\varphi}{\beta_{\text{Me}}}\right) + 1} \right)^{\frac{\beta_H}{\beta_H + \beta_{\text{Me}}}} - \left(\frac{\exp\left(\frac{2\varphi}{\beta_H}\right) + 1}{\exp\left(\frac{-2\varphi}{\beta_{\text{Me}}}\right) + 1} \right)^{\frac{-\beta_{\text{Me}}}{\beta_H + \beta_{\text{Me}}}} \right] \quad [4]$$

Diese Funktion hat bei $\varphi = 0$ die gleiche Steigung wie die Funktion [1].

Abb. 5 zeigt die Funktionen [1], [2] und [4] für

$$i_{\text{corr}} = 0,1 \text{ mA/cm}^2, \quad \beta_{\text{Me}} = 0,434 \cdot b_{\text{Me}}, \quad b_{\text{Me}} = 30 \text{ mV}$$

$$\text{und} \quad \beta_H = 0,434 \cdot b_H, \quad b_H = 118 \text{ mV}$$

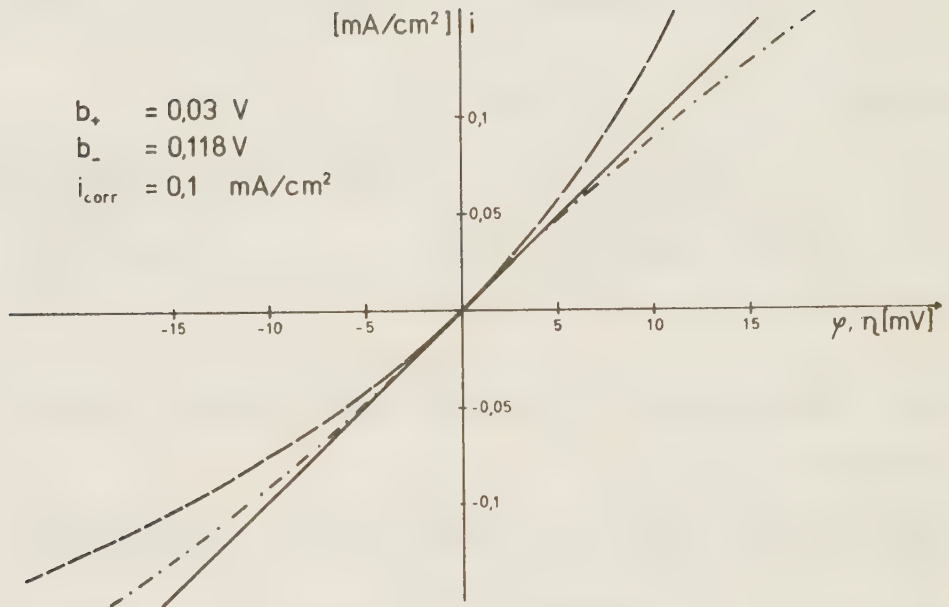


Abb. 5: Stromdichte-Potential-Kurve in linearen Koordinaten

--- berechnet nach der Butler-Volmer-Gleichung (29)

$$i_s = f(\eta) \text{ mit } b_+ = 30 \text{ mV}, b_- = 118 \text{ mV}, \\ i_{\text{corr}} = 0,1 \text{ mA/cm}^2$$

---- berechnet nach der symmetrisierten Stromdichte-Potential-Beziehung

$$i_s = f(\varphi) = f\left(\frac{\eta_a + \eta_c}{2}\right)$$

— Tangente an beide Kurven in $\eta = \varphi = 0$

$b_+ = b_{\text{Me}}$ = theoretische Neigung der anodischen
Tafelgeraden im System des dekad.
Logarithmus

$b_- = b_{\text{H}}$ = theoretische Neigung der kathod.
Tafelgeraden im System des dekad.
Logarithmus

Statt der Dreielektrodenmethode kann man auch die Zweielektrodenmethode benutzen, bei der es nur die Arbeitselektrode (AE) gibt und eine zweite Elektrode, die aus dem gleichen Material wie AE ist und gleichzeitig die Rolle der Gegenelektrode (GE) und der Bezugselektrode (BE) übernimmt. Bei dieser Methode ist nur die Messung der Beziehung [4] möglich. Bei Stromdurchgang wird die eine Elektrode anodisch, die andere kathodisch polarisiert. Der Spannungsabfall zwischen den Elektroden ist dann 2φ plus dem ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten, den man mit Hilfe der Unterbrechermethode eliminieren kann. Der Spannungsabfall in der Zelle wird bei Stromfluß und Strompause auf dem Oszillographenschirm beobachtet. Nach G. Falk und E. Lang (Zitat bei (27), S. 434) ist die Zeitkonstante für den Abbau des ohmschen Spannungsabfalls bei Stromunterbrechung $\tau = \sigma \cdot \epsilon' / (4 \pi \cdot 9 \cdot 10^{11})$ sec (σ = spez. Widerstand der Lösung und ϵ' = Dielektrizitätskonstante). Bei einer reinen Dioxanlösung mit $\sigma = 5 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm}$ (25) und $\epsilon' = 2,2$ (13) wäre $\tau = 9 \mu\text{sec}$. Durch HCl wird die Leitfähigkeit stark erhöht, so daß bei 70 % Dioxan und 3 % HCl in der Lösung bei 25 °C mit $\sigma \approx 40 \Omega \text{ cm}$ und $\epsilon' \approx 18$ $\tau = 6,4 \cdot 10^{-5} \mu\text{sec}$ ist. Diese kurze Zeit genügt nicht, um den Oszillographenschirm zum Leuchten zu veranlassen. Deshalb wird der ohmsche Spannungsabfall als Sprung in der Leuchtspur abgebildet. Die Spannung am Polarisationswiderstand wird langsam mit dem Strom abgebaut, der der jeweiligen Polarisation entspricht.

Die Zweielektrodenmethode hat gegenüber der Dreielektrodenmethode den Vorteil, daß man ohne einer unabhängigen Bezugselektrode auskommt und mit einer Messung die Summe aus anodischer und kathodischer Polarisation erfaßt.

Die Korrosionsstromdichte kann dann entweder mit Hilfe der theoretischen β_{Me} - und β_{H} -Werte aus der Steigung abgeschätzt werden oder nach einer von Oldham und Mansfield (34) vorgeschlagenen Methode näherungsweise errechnet werden.

Bei rein durchtrittsgehemmter Stromdichte-Potential-Charakteristik wird die Korrosionsstromdichte als der Schnittpunkt der extrapolierten Tafelgeraden bei logarithmischer Auftragung der SPK erhalten (27). Dieser Wert entspricht dem Korrosionsverlust des Metalls bei elektrochemischem Auflösungsmechanismus und von Chemisorptionsschichten freier Elektrodenoberfläche. Diese Methode ermöglicht es, außerdem die Reaktionsordnung bezüglich der in der Teilreaktion vermutlich beteiligten Substanzen zu untersuchen (27). Bei schneller Variation der an der Arbeitselektrode angelegten Spannung linear mit der Zeit (Dreieckspannungsmethode, siehe (35)) kann man beobachten, ob die Stromdichte durch Chemisorptionsschichten beeinflusst wird.

3.2. Versuchsanordnung

3.2.1. Elektrodensystem

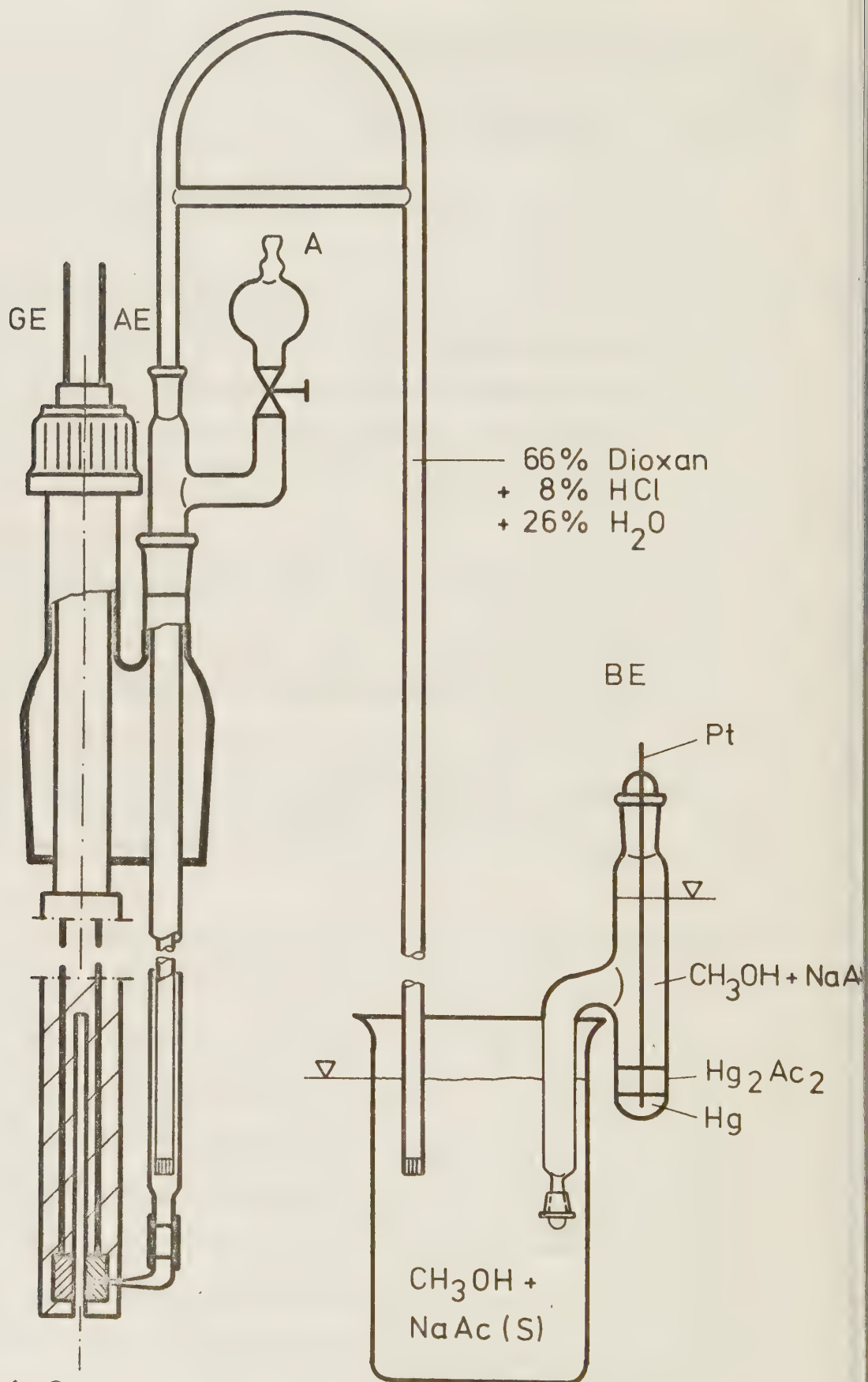
Bei der Konstruktion des Elektrodensystems sind folgende Anforderungen verwirklicht:

- a) homogene Stromlinienverteilung (Wegen des u.U. hohen Lösungswiderstandes sollen sich die Elektroden möglichst nahe planparallel gegenüberstehen, wobei nur die einander zugewandten Seiten der Elektroden mit dem Elektrolyt in Berührung kommen und von Stromlinien durchsetzt sein sollen.)
- b) ungehinderter Elektrolyttransport (um Abreicherung des aggressiven Agens in der Elektrodennähe zu verhindern und, bei eventuell gleichzeitiger Diffusionshemmung der Reaktion, diese durch Vergrößerung der Rührgeschwindigkeit zu vermindern.)
- c) Bezugselektrodenanordnung ohne Störung der Stromlinienverteilung und ohne Mitmessen des ohmschen Lösungswiderstandes.

Dies wurde (vgl. Abb. 6) auf folgende Weise erreicht:

Arbeits- und Gegenelektrode (aus gleichem Material) sind zusammen in einem zylindrischen Block eingegossen. Bei der Einbettmasse handelt es sich um kalthärtendes, wenig schrumpfendes Epoxydharz (Nr. 20-8130 mit Härter Nr. 20-8132, Fa. Buehler Ltd). Durch Einklemmen einer Plexiglasscheibe zwischen die Elektroden und Entfernen der Scheibe nach dem Hartwerden der Einbettmasse und dem Abdrehen des Epoxydharzzylinders (auf $\varnothing$ 18 mm) wird ein Spalt von 3 mm Breite und ca. 100 mm Höhe erzeugt.

Die Höhe des Spaltes ist so gewählt, daß die Brücke zur gegenüberliegenden Elektrode über der Lösungsoberfläche liegt und



Maßstab 1:2

Abb. 6: Elektrodensystem
Arbeits- (AE) und Gegenelektrode (GE) aus gleichem Material, parallel gegenüberstehend. Bezugselektrode (BE) ausgeführt als Müller-Soller-Sonde.

eine sich eventuell auf dem Epoxydharz absetzende besser leitende Flüssigkeitsphase die Messung nicht verfälscht. Der Epoxydharzblock sitzt etwas von der Gefäßmitte zur Seite hin versetzt mit dem Spalt in Richtung der strömenden Flüssigkeit.

Bei Messungen der Stromdichte-Potential-Kurve ist die AE von der Rückseite her durchbohrt (ϕ 1,5 mm). Durch die Bohrung führt ein zu einer Kapillare ausgezogenes Glasrohr, welches mit dem Metall durch ein Bindemittel (Loctite Antipor, Fa. Loctite) so verklebt ist, daß das Kapillarende mit der Oberfläche der AE in einer Ebene liegt. Das Glasrohr ist der Ausgang der Bezugselektrode. Diese Anordnung der BE wurde erstmals von Müller und Soller (36) verwendet. Man kann annehmen, daß auf diese Weise die BE auf der gleichen Äquipotentialfläche liegt wie die Arbeitselektrode.

Als Bezugselektrode wurden die



und die gesättigte wäßrige Kalomelelektrode verwendet.

Die Galvanispannung der $\text{Hg/Hg}_2\text{Ac}_2$ -Elektrode gegen die wäßrige gesättigte Kalomelelektrode wird bei 25°C und einem Methanolgehalt von 99% zu (178 ± 1) mV angegeben (37). Die selbst hergestellte Elektrode hat die Galvanispannung (181 ± 1) mV gegen die gesättigte wäßrige Kalomelelektrode.

Die BE befand sich außerhalb des Reaktionsgefäßes in einem Becherglas (vgl. Abb. 6). Der Bezugselektrodenkreis wurde durch eine Brücke mit folgender Füllung geschlossen: 66% Dioxan, 8% HCl, 26% H_2O . Die Lösung im Becherglas war entweder Methanol + $\text{NaAc}(\text{s})$ oder $\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{n KCl}$.

Diffusionspotentiale können sich an beiden Seiten der Brücke ausbilden. Auf der Seite der NaAc- bzw. KCl-Lösung ist das Diffusionspotential $\mathcal{E}_D$ negativ und konstant, wobei $\mathcal{E}_D$ (Brücke/0,1 KCl) um etwa 20 mV negativer als $\mathcal{E}_D$ (Brücke/NaAc) ist. Auf der der Reaktionslösung zugewandten Seite ist das Potential positiv und nimmt mit steigendem HCl-Gehalt der Reaktionslösung ab. Die Summe der Diffusionspotentiale variiert dadurch um den Wert Null. Die Werte für das Diffusionspotential sind nach der Hendersonschen Gleichung (Zitat bei Vetter (27), S.46) abgeschätzt. Bei Verwendung der wäßrigen Kalomelelektrode ist der Fehler in der Potentialmessung, verursacht durch zusätzlich auftretendes Phasengrenzpotential, gegenüber dem Fehler durch das Diffusionspotential vernachlässigbar, wie Schwabe und Geisler (37) gezeigt haben.

Bei Polarisationswiderstandsmessungen wurde die gleiche Anordnung für AE und GE benutzt. Die AE wurde nicht durchbohrt und der Bezugselektrodeneingang war mit einem Schliffstopfen verschlossen.

Das Epoxydharz umschließt die Elektroden sehr dicht. Anfänglich aufgetretene Spaltkorrosion konnte durch das durchsichtige Harz festgestellt werden, trat aber nach Verbesserung der Einbetttechnik nicht mehr auf.

3.2.2. Zelle und Eingänge

Als Zelle dient ein Schliffkolben mit 1 Liter Inhalt. Die am Schliffkern befestigte Elektrodeneinheit wird von oben so eingesetzt, daß in dem verbleibenden Zwischenraum von etwa 1,5 cm mit einem Magnetrührstäbchen gerührt werden kann.

Für Massenverlustmessungen wird statt der AE-GE-Einheit ein verschmolzenes Glasrohr eingeführt, an dessen unterem Ende an einem Glashaken die Metallprobe hängt. Der Zwischenraum beträgt ebenfalls etwa 1,5 cm. Bei leicht dezentralisierter Aufhängung befindet sich die Probe noch im Bereich der nach unten strömenden Flüssigkeit.

Rund um den zentralen Eingang für die Elektrodeneinheit sitzen weitere 5 Eingänge, die schematisch in Abb. 7 dargestellt sind und folgende Aufgaben haben:

Dosierung von Dioxan, wäßriger HCl_{Konz} und H_2O , Begasung mit Stickstoff und Ausgleich des Überdrucks, Entleerung der Zelle.

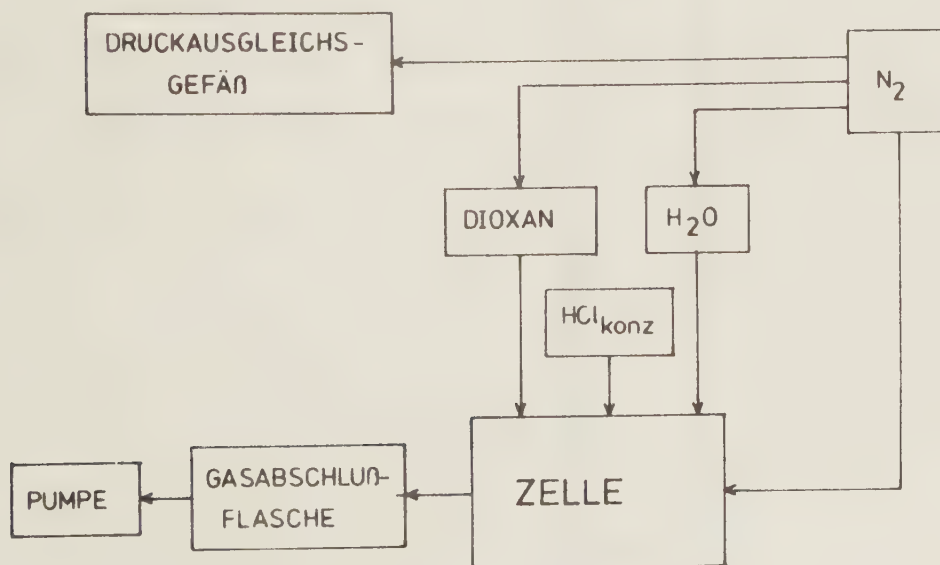


Abb. 7: Fließschema der Zelle

Die Lösungen werden aus Vorratsbüretten eigenen Entwurfs, die durch Quickfit-Schraubkappenverbindungen in den Eingängen befestigt waren, eingefüllt. Zwei der Büretten (Abb. 8) sind so konstruiert, daß die Lösungen (Dioxan bzw. Wasser) mit Stickstoff begast werden können, und die sauerstofffreie Lösung unter Stickstoffatmosphäre in die Zelle eingefüllt werden kann. Die konzentrierte HCl-Lösung wurde nicht mit Stickstoff begast, da beim Begasen das HCl-Gas unkontrolliert ausgetrieben worden wäre. Der dadurch entstandene Fehler ist ohnehin klein, da die Sauerstofflöslichkeit in der Salzsäure mit steigendem HCl-Gehalt abnimmt. Extrapoliert man die von Geffcken (38) gemessenen Werte linear zur 12,6 n HCl-Lösung, so bekommt man einen Wert für die Löslichkeit, der bei 20% des Wertes für die Sauerstofflöslichkeit von H_2O liegt.

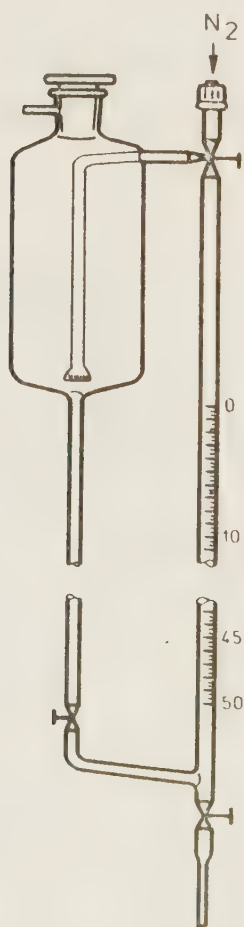


Abb. 8: Vorratsbürette für
Dioxan bzw. H_2O zum
Arbeiten unter Sauer-
stoffausschluß

Ist das Dioxan und das Wasser weitgehend sauerstofffrei gemacht worden, so beträgt der Sauerstoffgehalt der Gesamtlösung nach Zugabe von HCl_{konz} nur maximal $9,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$. Der O_2 -Diffusionsgrenzstrom beträgt für diesen Fall $7,3 \mu\text{A/cm}^2$ (abgeschätzt nach Kaesche (28), S.97) und ist neben der Stromdichte der Wasserstoffreduktion von ca. 1 mA/cm^2 vernachlässigbar.

Die Thermostatisierung auf $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ erfolgt durch ein Wasserbad.

3.2.3. Meßinstrumente

Für die Messungen des Polarisationswiderstandes wurde das Impulsgerät für galvanostatische elektrochemische Messungen von W.J. Lorenz et al. (39) benutzt. Dieses Gerät erzeugt Stromimpulse fest einstellbarer Dauer (zwischen 10^{-5} s und 15 s wählbar) und Amplitude ($5 \cdot 10^{-7}$ A - $5 \cdot 10^{-2}$ A). Bei Stromunterbrechung beträgt die Stromabfallzeit $< 0,15 \mu\text{s}$. Die Pausendauer ist zwischen 10^{-5} s und 15 s wählbar. Mit Hilfe eines Schalters kann die Stromrichtung umgekehrt werden.

Der Potentialabfall in der Zelle wurde bei Stromfluß und Strompause auf dem Schirm des Speicheroszillographen, Typ 564 B der Firma Tektronix (Einschübe: Type 3A9 Differential Amplifier und Type 2B67 Time Base) abgebildet.

Für die Messungen der Strom-Spannungskurve diente ein Potentiostat nach Wenking (Fa. Bank-Elektronik, Göttingen) als Stromregler. Die Spannung zwischen Arbeits- und Bezugselektrode wurde mit Hilfe eines Digitalvoltmeters gemessen (Typ 3480 C, Firma Hewlett-Packard).

Potentiostatische Langzeitmessungen waren nicht möglich, da gelegentlich eine H_2 -Gasblase in die Kapillare geriet, und dadurch die Fühlstrecke des Potentialregelkreises unterbrochen wurde. Der Potentiostat steuerte dann in irgendeiner Richtung unkontrolliert aus und die Messung war unbrauchbar.

Bei den zyklischen voltammetrischen Messungen wurde die Schaltung nach Abb. 9 hergestellt. Der Dreieckspannungsgenerator (Wenking, Modell VSG 72, Fa. Bank, Göttingen) verändert hier linear die Sollspannung, auf die der Standardpotentiostat (Fa. Bank, Göttingen) die Istspannung zwischen AE und BE regelt. Die Sollspannung dient gleichzeitig zur Steuerung der horizontalen Ablenkung des Kathodenstrahles des Speicheroszillographen (beide Einschübe: Type 3A9). Der Strom zwischen AE und GE steuert, in Form eines Spannungsabfalls an einem Widerstand von $1 - 10 \Omega$, die vertikale Ablenkung des Kathodenstrahls.

DREIECKSPANNUNGSGENERATOR

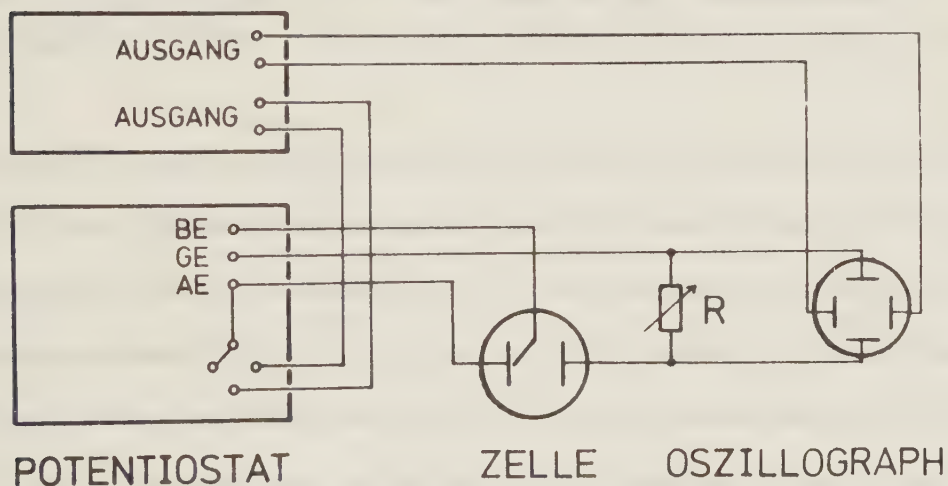


Abb. 9: Schaltskizze für zyklische voltammetrische Messungen

BE Bezugselektrode
GE Gegenelektrode
AE Arbeitselektrode

3.3. Versuchsdurchführung

Bei der Versuchsdurchführung wurden folgende Prinzipien befolgt:

1. Blanke Oberfläche zu Beginn der Messung
2. Sauerstofffreiheit der Lösungen (außer HCl_{konz} - Begründung in Abschnitt 3.2.2.)
3. Lösungskomponenteneingabe in der Reihenfolge: Dioxan, H_2O , HCl_{konz} (um eine Reaktion von Dioxan und HCl zu vermeiden vgl. Abschnitt 2.2.)
4. Definierter Beginn und Ende der Messung bei Massenverlustmessungen und Polarisationswiderstandsmessungen (da Zeitverhalten mituntersucht werden sollte)
5. Gleiche Strombelastungsdauer während der elektrochemischen Messungen (da vermutlich ein stationärer Polarisationswert ohnehin nicht erreichbar ist - vgl. Abschnitt 5.3.)

Die Metallproben für die Massenverlustmessungen und die Elektroden wurden mit Siliciumcarbidpapier für Naßschliff feiner werdender Körnung (120, 240, 320, 400, 600) bearbeitet und anschließend gründlich mit Aceton gespült und gewogen. Dann wurde die Probe, bzw. die Elektrodeneinheit in die Zelle eingebracht und alle Eingänge - bis auf den Stickstoff- Ein- und -Ausgang verschlossen. Während der Begasungszeit und der Lösungseinfüllzeit befindet sich die Probe bzw. Elektrode entweder im oberen Drittel des Gefäßes (bei Massenverlust - und Polarisationswiderstandsmessungen), d.h. im Bereich des Dampfraumes der eingefüllten Lösung (und wird später in Meßposition gebracht) oder gleich in der Meßposition (bei SPK-Messungen). Für die Begasungsdauer (Begasung der leeren Zelle, des Dioxans und des Wassers erfol

gleichzeitig), wurden 2 Stunden angesetzt. Als Beweis dafür, daß nach dieser Zeit die Lösungen weitgehend sauerstofffrei waren, wurde angesehen, daß die Lösung im Verlauf der Messung sich nicht durch oxidiertes Fe^{++} gelblich färbte. Sie tat dies erst, nachdem die Zelle zur Außenatmosphäre geöffnet wurde. Zweitens war der sich einstellende Strom bei elektrochemischen Messungen nicht rührabhängig. Nachdem die Begasung abgebrochen worden war und Rührung und Thermostatisierung in Gang gesetzt waren, wurde die den Gewichtsanteilen der Lösungskomponenten entsprechende Volumina 50 ml-weise unter N_2 -Druck (Sauerstoffgehalt des N_2 -Gases < 4 ppb), der noch in den Gaszuleitungsrohren bestand, in die Zelle eingefüllt - zuerst Dioxan (Dioxan p.a., Fa. Merck, Nr. 9671) und H_2O , danach die konzentrierte wäßrige HCl-Lösung (Salzsäure rauchend p.a., Fa. Merck, Nr. 317).

Die Gesamtlösungsmenge war so berechnet, daß etwa die Hälfte des Gefäßes eingenommen wurde (damit die Probe im Dampfraum aufgehängt werden konnte und bei elektrochemischen Messungen die Epoxydharzbrücke - vgl. Abschnitt 3.2.1. - zur gegenüberliegenden Elektrode über der Lösungsoberfläche lag). Dadurch waren der Proben- bzw. Elektrodenhöhe nach oben eine Grenze gesetzt. Ein zweiter Gesichtspunkt für die Wahl der Abmessungen war

- bei Massenverlustmessungen: der Massenverlust sollte weit über der Meßungenauigkeit der Waage liegen, deshalb:

St I - l = 0,8 cm; b = 0,8 cm; h = 1,0 cm; 1,5 cm (i.A.); 2,4 cm

St II - l = 1,0 cm; b = 0,1 cm; h = 2,0 cm

(Bohrung: 0,2 cm ϕ)

- bei Polarisationswiderstandsmessungen: die Stromstärke soll trotz kleiner Polarisierungen möglichst hoch sein, deshalb:

St I - $b = 0,8 \text{ cm}$; $h = 3,5 \text{ cm}$

- bei SPK-Messungen, wo es auf den Tafelbereich der Kurve ankommt, soll die Stromstärke nicht zu hoch sein, deshalb:

St I - $b = 0,8 \text{ cm}$; $h = 1,0 \text{ cm}$; $1,5 \text{ cm}$

St II - $b = 1,0 \text{ cm}$; $h = 1,45 \text{ cm}$

Bei Massenverlustmessungen wurde die Probe für 3 Stunden in die Lösung getaucht, danach aus dem Gefäß gezogen und abermals gewogen (nachdem eine kurze Zeit - max. 15 sec - gewartet worden ist, bis der Lösungsfilm auf der Probe verdunstet war).

Bei Messungen des Polarisationswiderstandes wurde im Verlauf von 3 Stunden an der in der Lösung eingetauchten Elektroden-einheit jeweils eine Messung in den letzten 15 min jeder Stunde durchgeführt.

Die Abfallsflanke des auf 100 ms Dauer eingestellten Stromimpulses (Pausendauer 1 ms) mit 0,2 mA, 0,1 mA bzw. 0,05 mA Amplitude triggerte den Elektrodenstrahl des Speicheroszillographen. Der Potentialabfall an den beiden Polarisationswiderständen (vergleiche Kapitel 3.1.) wurde 1 Minute lang gespeichert. Bei Stromumkehr war der Potentialabfall symmetrisch zu der Ruhepotentialdifferenz der beiden Elektroden. Nach jeder Minute Meßzeit wurde 2 Minuten lang kein Strom durchgeschickt. Diese Zeit zur Wiederherstellung der Ruhepotentialdifferenz wurde sehr großzügig bemessen.

Bei den SPK-Messungen wurden die Elektroden gleich in richtiger Höhe in der Zelle eingesetzt, was durch die Konstruktion des Elektrodensystems bedingt war. Nachdem die Lösung in die Zelle eingefüllt war, wurde sie durch Saugen am Eingang A (siehe Abb. 6) durch die Bezugselektrodenkapillare bis oberhalb der Brücke eingezogen. Gelegentlich mußte die Lösung noch einmal nachgezogen werden, wenn Gasblasen die Kapillare verstopften.

Zu Beginn und am Ende jeder Messung wurde das Galvanipotential der verwendeten Bezugselektrode mit dem einer konstanten Kalomelektrode verglichen. Es hatte sich gelegentlich um max. 2 mV verschoben.

Ca. 20 min nach Beendigung des Einfüllvorgangs hatte sich das Ruhepotential der Arbeitselektrode eingestellt und es wurde mit der Messung begonnen.

Zunächst wurde der kathodische Zweig der SPK, mit kleinen Strömen beginnend, bis $|J_{\max}| = 100 \text{ mA}$ gemessen, später der anodische Zweig auf die gleiche Art.

Im allgemeinen wurde die Elektrode 5 sec lang belastet und 15 sec bis zur Wiederherstellung des Ruhepotentials gewartet. Bei Stromstärken $> 10 \text{ mA}$ dauerte die Ruhepotentialwiederherstellung 1 - 5 min.

Bei den Dreieckspannungsmessungen wurde der kathodische Zweig zwischen Ruhepotential und $\eta = - 400 \text{ mV}$ mit 100 mV/sec Geschwindigkeit abgefahren. Weitere Details siehe Kapitel 4.1.

4. Ergebnisse

Bevor über die Meßergebnisse berichtet wird, sollen hier noch einige Hinweise allgemeiner Art gegeben werden.

1. Statt der sonst üblichen Darstellungsweise der Diagramme, in denen die Stromdichte i (in mA/cm^2) als Funktion einer anderen Größe angegeben wird, wird hier die auf eine geometrische Fläche von 1 cm^2 umgerechnete Stromstärke j (in mA) als Funktion der variierten Größe angegeben. (Ebenso werden auch die übrigen durch Messung ermittelten Größen, die gewöhnlich auf die Fläche bezogen werden, nur auf eine geometrische Fläche von 1 cm^2 umgerechnet angegeben - gemeint sind R_p , j_{corr} .) Die Angabe der wahren Stromdichte i setzt die Kenntnis der aktiven, von Stromlinien durchsetzten Oberfläche des Metalls voraus. Vermutlich ist aber in dem untersuchten System die aktive Oberfläche des Stahls nicht gleich der geometrischen (auch wenn man von der Rauigkeit absieht) vielmehr ist stets ein Teil der Fläche für die anodische bzw. kathodische Reaktion blockiert, wobei die Blockierung nicht auf Dauer ist, sondern ihren Ort ständig wechselt. Deshalb tritt auch keine lokale Korrosion auf. Näheres dazu in Abschnitt 5.

2. Für die Ermittlung eines jeden Punktes in den Diagrammen $j_{\text{corr}} = f(c_{\text{HCl}})$ und $1/R_p = f(c_{\text{HCl}})$ wurde jeweils eine frische Lösung angesetzt und die Probe bzw. Elektrode neu vorbehandelt. Die Punkte stellen Mittelwerte aus mehreren Messungen oder Einzelwerte dar. In den Diagrammen $1/R_p = f(c_{\text{HCl}})$ sind nur Werte, die mit dem selben Elektrodenpaar

ermittelt worden sind, in einer Kurve aufgetragen und für die Mittelwertbildung herangezogen worden.

3. Die Enden der Fehlerbalken stellen den höchsten und niedrigsten gemessenen Wert bei der entsprechenden Lösungszusammensetzung dar.
4. Die Korrosionsstromstärke $j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$ wurde aus den Stromspannungskurven auf folgende Weise ermittelt: Zuerst wurde die kathodische Tafelgerade eingelegt. Die anodische Tafelgerade wurde so an den anodischen Ast der SPK gelegt, daß der Schnittpunkt mit der kathodischen Tafelgeraden am Korrosionspotential lag. Der zum Schnittpunkt gehörige j -Wert war dann $j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$.
5. Falls nicht gesondert erwähnt, handelt es sich bei der Bezugselektrode um die $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Ac}_2$ -Elektrode.

4.1. Ergebnisse der Messungen mit dem Zweielektrodensystem

Messungen mit dem Zweielektrodensystem dienen der Ermittlung des Polarisationswiderstandes R_p , dessen Kehrwert (unter den in Abschnitt 3.1. genannten Voraussetzungen) ein Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit des Materials ist. Wie in Abschnitt 3.3. erläutert, wurde bei jeder Lösungszusammenstellung jeweils 3 Messungen durchgeführt. Abb. 10 zeigt ein Beispiel der Wertepaarauftragung für eine Lösung mit 75% Dioxan und 2% HCl. Im Bereich $-10 \text{ mV} \leq \varphi \leq 10 \text{ mV}$ wurden die Kurven linearisiert. Die Steigungen der erhaltenen Geraden, d.h. die Werte von $1/R_p$, sind zusammen mit ihren zeitlichen Mittelwerten für 3 der verwendeten Elektrodenpaare in Tabelle 1 zusammengestellt.

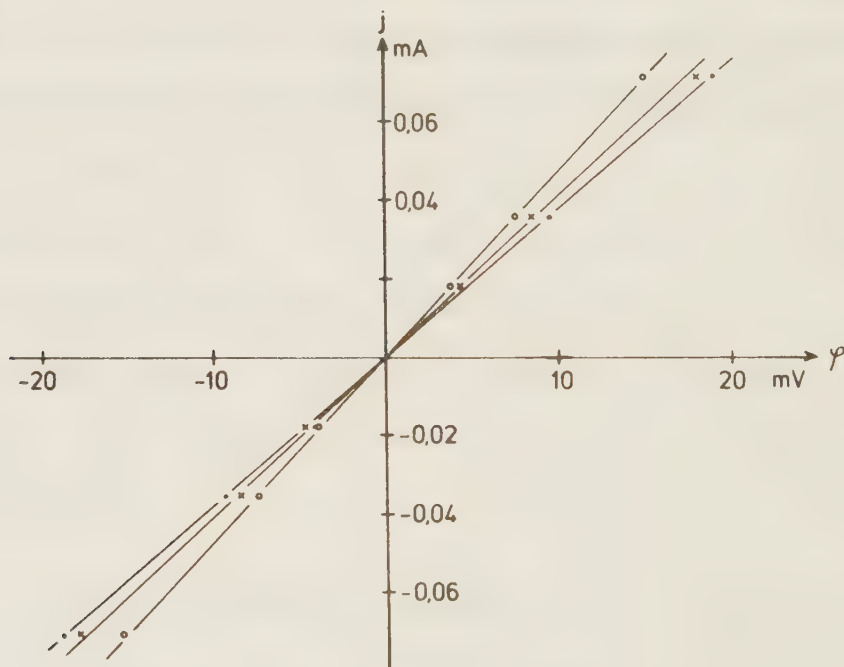


Abb. 10: Linearisierte Stromspannungskurve in der Nähe des Korrosionspotentials, gemessen zu drei verschiedene Zeiten mit dem Zweielektrodensystem.

• am Ende der ersten Stunde
x " " " zweiten "
o " " " dritten "

System: St I in 75% Dioxan + 2% HCl + 23% H₂O

Tabelle 1

Lösung mit		$1/R_p \ (\Omega^{-1})$			$\overline{1/R_p} \ (\Omega^{-1})$	Elektro- denpaar Nr.
c_D	c_{HCl}	1. Stunde	2. Stunde	3. Stunde		
90%	0,5%	← 3,25 →			3,25	1
		← 3,57 →			3,57	↑
	1%	← 3,29 →			3,29	⋮
		← 3,13 →			3,13	⋮
		← 3,37 →			3,37	⋮
		← 3,28 →			3,28	↓
82%	1%	← 3,97 →			3,97	1
		3,32	2,46	2,26	2,68	2
		← 4,01 →			4,01	↑
	2%	← 7,0 →			7,0	⋮
	3%	3,17	5,95	4,98	4,7	↓
	4%	← 3,57 →			3,57	1
75%		22,32	19,31	23,04	21,56	3
	1%	2,83	2,55	2,43	2,60	1
	2%	3,76	4,06	4,70	4,17	↑
	3%	6,38	8,40	8,65	7,81	⋮
	4%	10,50	16,61	31,75	19,62	1
		21,65	35,71	47,62	34,99	3
70%	5%	26,46	35,71	47,62	36,59	1
	1%	4,08				↑
		4,52	4,25	3,57	4,11	⋮
	2%	5,10				⋮
	3%	5,41				⋮
		5,37	6,05	6,61	6,01	⋮
	4%	5,49	5,76	8,76	6,72	↓
		8,21	7,68	7,72	7,87	1
		8,93	9,16	13,23	10,44	3
	5%	10,20	17,86	22,32	16,79	↑
	6%	23,81	59,52	71,43	51,58	⋮
		14,6	21,5	40,82	27,64	1
		51,02	89,29	119,05	86,45	3
	7%	26,4	55,0	71,4	50,9	1
		47,62	119,05	109,89	92,19	3
		35,71	57,14	75,19	56,01	3
	8%	28,57	51,02	77,64	52,41	1
		77,64	111,61	142,86	110,70	3
	9%	37,59	56,69	93,98	62,75	1
		71,43	95,24	142,86	103,18	3
66%	1%	3,57	4,36	3,13	3,69	↑
	2%	4,83	5,03	4,11	4,66	⋮
	3%	5,9	6,32	5,58	5,93	⋮
	4%	5,33	6,87	6,16	6,12	⋮
		9,40	9,40	7,76	8,85	⋮
	5%	8,93	10,82	12,76	10,84	⋮
	6%	11,71	13,74	26,46	17,30	⋮
	7%	17,01	29,76	44,64	30,47	⋮
	8%	11,90	13,74	23,04	16,23	⋮
		21,32	27,47	39,68	29,49	⋮
		29,46	37,11	45,64	37,40	⋮
	9%	23,81	38,61	54,95	39,12	⋮
	10%	31,06	44,64	54,95	43,55	↓
		37,59	56,69	71,43	55,24	3

Zum Zeitverhalten des $1/R_p$ -Wertes läßt sich folgendes sagen: bei kleinen HCl-Gehalten bleibt er nahezu konstant oder nimmt leicht ab. Deshalb weisen die in Abb. 11 aufgetragenen zeitlichen Mittelwerte von $1/R_p$ bei kleinen c_{HCl} eine kleine Streuung auf. (Die Fehlerbalken wurden nicht eingezeichnet, da sie sehr kurz sind und als solche nicht zu erkennen wären.)

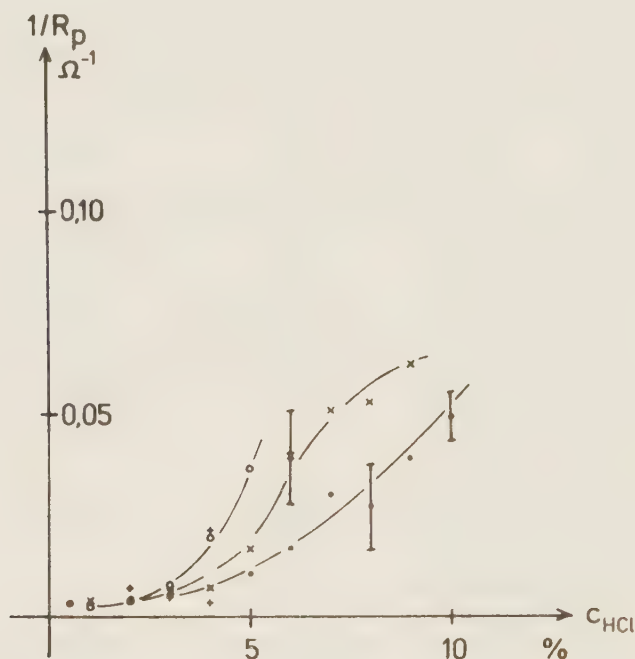


Abb. 11: Zeitliche Mittelwerte von $1/R_p$ als Funktion des HCl-Gehaltes der Lösung, mit dem Dioxangehalt als Parameter für Stahl I.

- | | |
|--------------|--------------|
| • 66% Dioxan | o 75% Dioxan |
| x 70% Dioxan | + 82% Dioxan |

Bei höheren HCl-Gehalten erkennt man einen Anstieg von $1/R_p$ über die Zeit, was sich durch die schnelle Vergrößerung der Rauigkeit und damit der Größe der Elektrodenfläche aufgrund der hohen Korrosionsstromdichte erklären läßt. Dies resultiert in der großen Streuung der zeitlichen Mittelwerte von Abb. 11. Zusätzlich stellt man fest, daß bei gleichem HCl-Gehalt der

Lösung der Wert von $1/R_p$ und damit die Korrosionsstromdichte um so größer ist, je höher der Dioxangehalt der Lösung ist.

Die $1/R_p$ -Werte erwiesen sich als rührunabhängig im Bereich ≤ 800 U/min. Bei der Überprüfung der Rührabhängigkeit ergaben sich z.B. für eine Lösung mit 70% Dioxan + 7% HCl folgende Werte:

bei ca. 400 U/min (des Magnetühr- stäbchens)	ist $1/R_p = 40 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$
ca. 600 U/min	$= 35,7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$
ca. 800 U/min	$= 35,7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$

4.2. Ergebnisse der Massenverlustmessungen

Abbildungen 12 (für St II) und 13 (für St I) zeigen das Ergebnis der aus Massenverlustmessungen bestimmten Korrosionsstromstärken $j_{\text{corr}}^{\Delta m}$, aufgetragen gegen den HCl-Gehalt der Gesamtlösung. Auch hier erkennt man, daß bei gleichem HCl-Gehalt der Lösung die Korrosionsstromstärke mit dem Dioxangehalt der Gesamtlösung zunimmt. Wieder ist bei kleinen HCl-Gehalten die Streuung der Meßwerte klein, bei großen dagegen ebenfalls groß.

Auffallend im Kurvenverlauf für Lösungen gleichen Dioxangehalts, deren Zusammensetzungen den Zweiphasigkeitsbereich des Systems überstreichen, ist das Auftreten eines Maximums und Minimums in der $j_{\text{corr}}^{\Delta m} = f(c_{\text{HCl}})$ -Kurve. Die Lage der Extrema lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf die Zusammensetzung der konjugierten Phasen zurückführen.

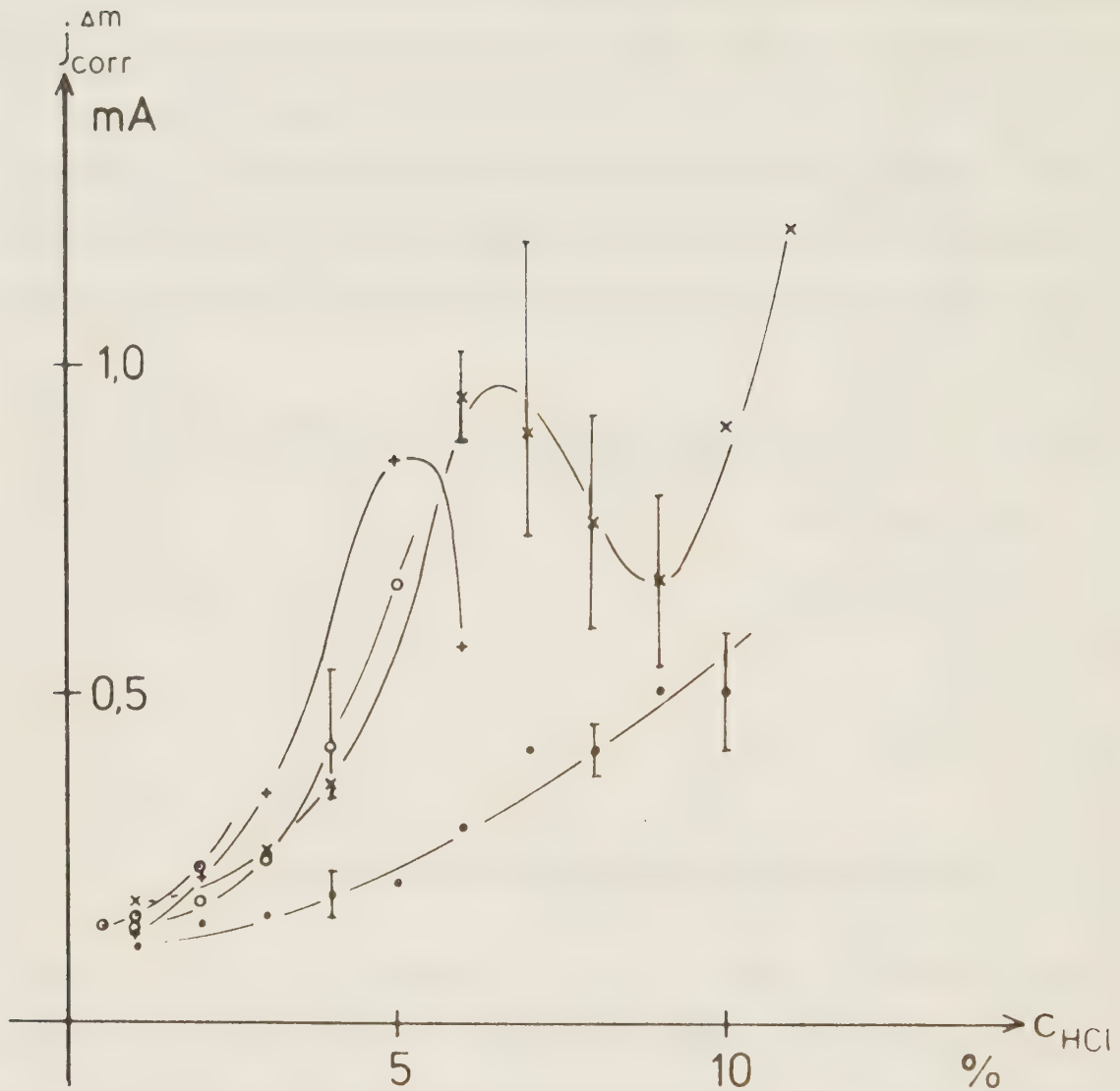


Abb. 12: Korrosionsstromstärke (aus Massenverlustmessungen) von Stahl II in Abhängigkeit vom HCl-Gewichtsanteil der Gesamtlösung mit dem Dioxangewichtsanteil der Gesamtlösung als Parameter.

- | | |
|--------------|--------------|
| • 66% Dioxan | + 82% Dioxan |
| x 70% Dioxan | ⊙ 90% Dioxan |
| o 75% Dioxan | |

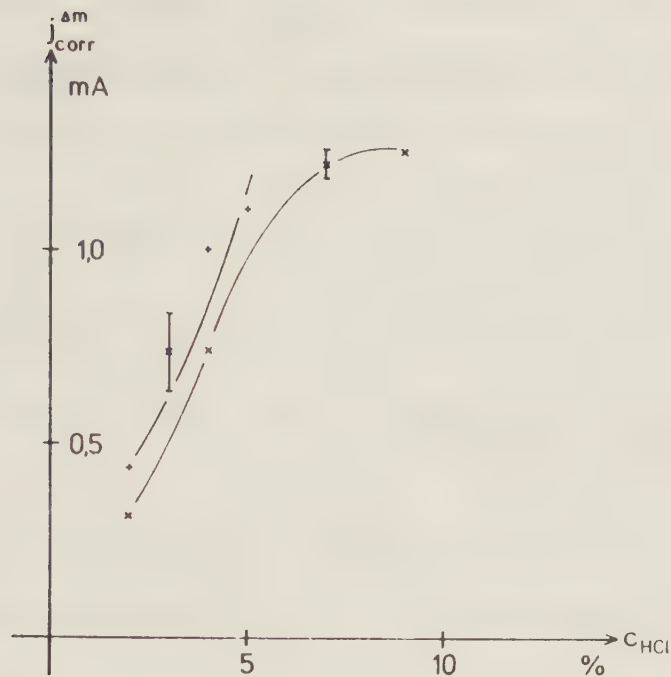


Abb. 13: Korrosionsstromstärke (aus Massenverlustmessungen) von Stahl I in Abhängigkeit vom HCl-Gewichtsanteil der Gesamtlösung mit dem Dioxangewichtsanteil der Gesamtlösung als Parameter.
x 70% Dioxan
+ 82% Dioxan

Der Massenverlust wurde zusätzlich in Abhängigkeit von der Lösungsbewegung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2:

Lösung		$j_{\text{corr}}^{\Delta m}$ (mA)		Stahlsorte
c_D	c_{HCl}	mit Rührung	ohne Rührung	
70%	3%	0,804	0,822	St I
70%	7%	0,771	0,685 *)	St II
82%	4%	0,513	0,588 *)	St II

*) Lösung ist zweiphasig, Probe hängt in der aggressiven Phase

Innerhalb der Fehlergrenzen kann man also die Korrosionsstromstärke als unabhängig von der Rührgeschwindigkeit betrachten

4.3. Ergebnisse der Messungen mit dem Dreielektrodensystem

In einem Vorversuch wurde zunächst untersucht, welche Wartezeit man bis zum Ablesen des Polarisationswertes der Arbeitselektrode (AE) bei vorgegebenem Strom wählen soll. Dabei zeigt sich, daß die größte Potentialänderung in der 1. Sekunde nach dem Einschalten des Stromes erfolgte. Das weitere Verhalten war bei anodischen und kathodischen Strömen unterschiedlich. Bei anodischen Strömen änderte sich in den nächsten Sekunden der Potentialwert nur unwesentlich, ebenso bei kleinen kathodischen Strömen. Bei größeren j_- jedoch verschob sich das Potential immer weiter in negative Richtung.

Abb. 14 zeigt den kathodischen Zweig der SPK für eine Lösung mit 70% Dioxan und 3% HCl bei 5 sec, 25 sec und 120 sec Wartezeit. Bei den beiden letzten Messungen wurde der Strom zwischen den verschiedenen Einstellungen nicht auf Null zurückgeschaltet.

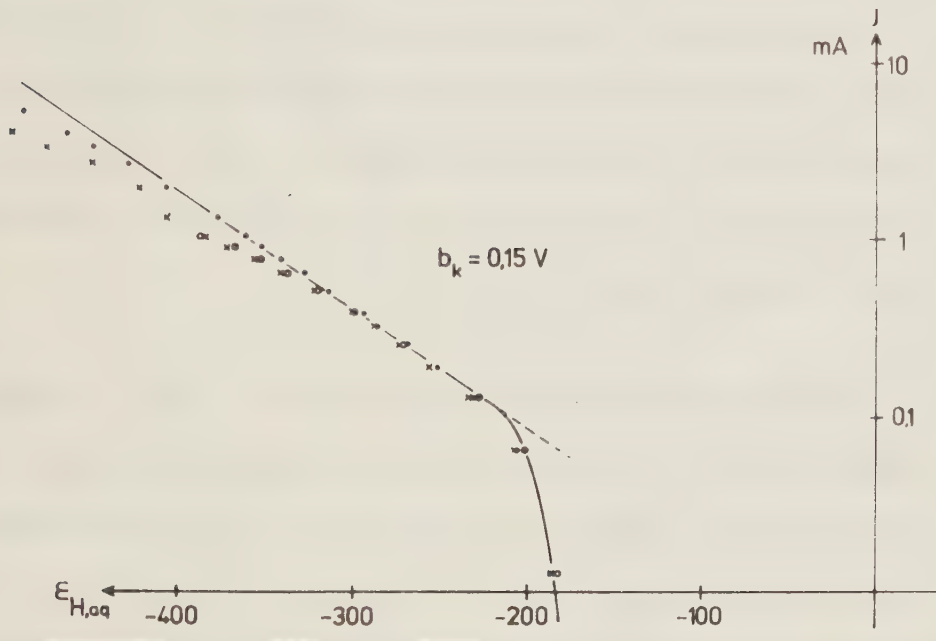


Abb. 14: Kathodischer Ast der Stromspannungskurve bei verschiedenen Wartezeiten bis zum Ablesen des Potentialwertes.

• 5 sec (Zwischen je zwei Stromeinstellungen wurde auf $j = 0$ zurückgeschaltet)

x 25 sec }
o 120 sec } ohne Zurückschalten des Stromes

System: Stahl I in 70% Dioxan + 3% HCl + 27% H_2O

Man sieht, daß bei kleinen Stromstärken die Werte fast genau übereinstimmen, jedoch ist bei Messungen ohne Zurückschalten des Stromes der Tafelbereich kürzer, d.h. die Kurve krümmt sich früher von der Tafelgeraden weg. Der Sprung bei $E_H \approx -400 \text{ mV}$ in der Kurve für 25 sec Wartezeit entstand wegen

Unterbrechung des Stromes für ca. 30 sec, da der Widerstand, der bei galvanostatischer Schaltung des Potentiostaten den Strombereich festlegt, ausgetauscht werden mußte.

Aus diesem und anderen Versuchen wurde geschlossen, daß das Nichteinstellen des Potentialwertes bei $\varepsilon_H < -300$ mV auf eine langsame Fremdstoffadsorption zurückgeführt werden muß (vgl. Kapitel 5) und die Wartezeit bis zum Ablesen des Stromwertes klein im Verhältnis zur Adsorptionsgeschwindigkeit gewählt werden muß.

Die Polarisationswerte wurden nach 5 sec Stromdurchflußzeit abgelesen und zwischen zwei Stromeinstellungen wurde der Strom jeweils zurückgeschaltet und das Verhalten des Ruhepotentials verfolgt. Bei kathodischem Strom verschiebt sich das Ruhepotential in positiver Richtung, bei anodischem Strom in negativer Richtung, und zwar um so stärker, je größer der Strom und je länger die Einschaltdauer ist. Bei $|J| = 100$ mA beträgt die Ruhepotentialverschiebung ca. 10 mV. Nach spätestens 5 min ist jedoch der ursprüngliche Ruhepotentialwert wieder hergestellt.

Führt man die Messung des kathodischen Zweiges der SPK mehrmals durch und legt man zwischendurch eine Messung des anodischen Astes ein, so hat der hinterher gemessene kathodische Ast die größte Steigung - um 118 mV - die bei Wiederholung der Messung wieder abnimmt. Der anodische Zweig wies im allgemeinen keine Änderung in der Steigung auf. Abb. 15 zeigt die beiden Zweige der SPK, gemessen im Verlauf von 3 Stunden in der angegebenen Reihenfolge.

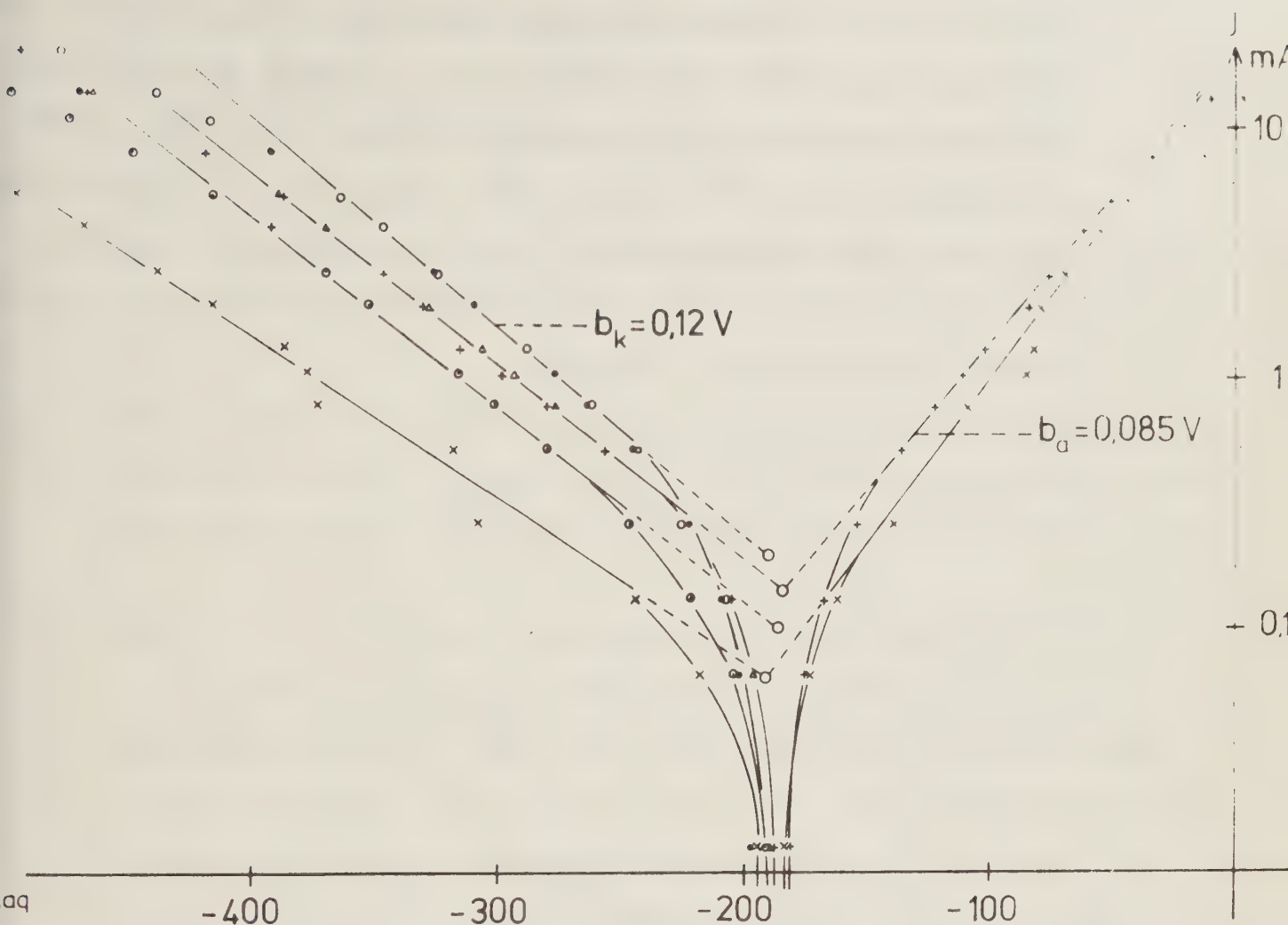


Abb. 15: Stromspannungskurven von Stahl I in 70% Dioxan + 3% HCl + 27% H₂O, gemessen in der Reihenfolge:

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1. -x- kath. Zweig, $b_k = 0,15$ V | } $\Rightarrow j_{\text{corr}}^{\text{SPK}} = 0,062$ mA |
| 2. -x- anod. " , $b_a = 0,08$ V | |
| 3. -.- kath. " , $b_k = 0,12$ V | } $\Rightarrow j_{\text{corr}}^{\text{SPK}} = 0,14$ mA |
| 4. -+- kath. " , $b_k = 0,13$ V | |
| 5. -+- anod. " , $b_a = 0,085$ V | |
| 6. -o- kath. " , $b_k = 0,12$ V | |
| 7. -Δ- kath. " , $b_k = 0,13$ V | |
| 8. -Θ- kath. " , $b_k = 0,135$ V | |

(Kalomel-Bezugselektrode)

b_a , b_k sind experimentell ermittelte Neigungen der Tafelgeraden (im System des dekadischen Logarithmus)

Mit Hilfe von Dreiecksspannungsmessungen wurde versucht, mehr über diesen Effekt zu erfahren. Abb. 16 zeigt das Ergebnis für eine Lösung mit 70% Dioxan und 7% HCl (bei einer 3% HCl-Lösung ist das Verhalten ähnlich): Wird nur der kathodische Teil der SPK durchfahren, so ist beim Vorlauf in negativer Richtung der Strom bei einem bestimmten Potentialwert betragsmäßig größer als beim Rücklauf.

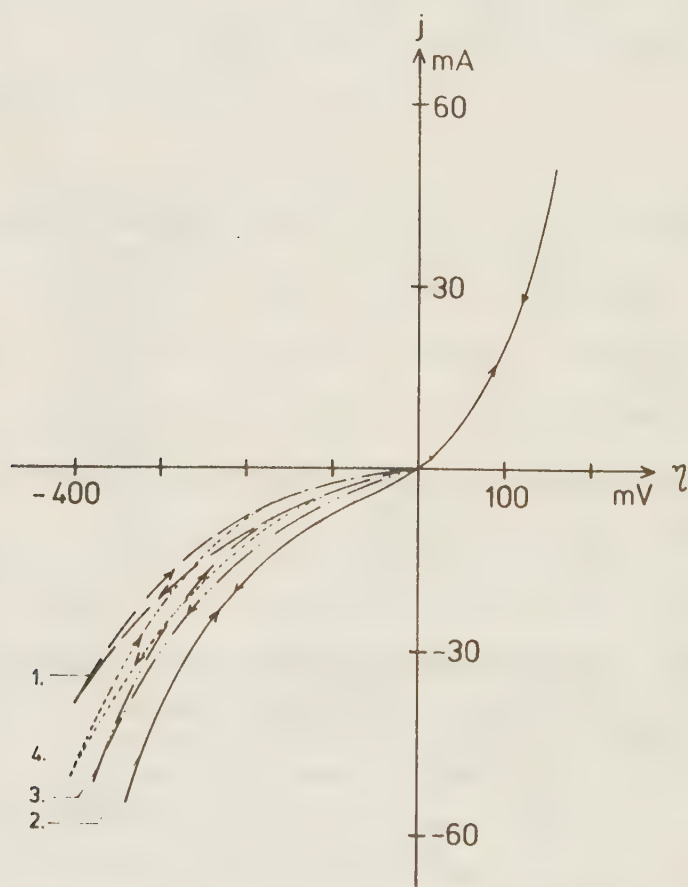


Abb. 16: Zyklische voltammetrische Stromspannungskurven bei Potentialänderungsgeschwindigkeit 100 mV/sec, gemessen in der angegebenen Reihenfolge (übertragen vom gespeicherten Oszillographenbild).

Bei 1., 3., 4. Messung wurde das Potential nur zwischen $\eta = 0$ und $\eta = -400$ mV variiert.

System: Stahl I in 70% Dioxan + 7% HCl + 23% H₂O

Läßt man die SPK vollständig durchlaufen, dann fließen die größten Ströme und sie sind bei Vor- und Rücklauf gleich groß. Nach anschließendem mehrmaligen Durchlaufen nur des kathodischen Teils trennen sich (nach ca. 5 min) die Kurven für Vor- und Rücklauf wieder auf und die Stromstärke sinkt gleichzeitig.

Die Ergebnisse der SPK-Messungen, über die im weiteren berichtet werden soll, sind in Tabelle 3 aufgeführt mit den Hinweisen auf Abbildungen, in denen die zugehörige Kurve dargestellt ist.

Abb. 17 bis 21 zeigen repräsentative logarithmische SPK bei verschiedenen Dioxan- und HCl-Gehalten, gemessen an einer St I-Elektrode. Bei $c_D = 66\%, 70\%, 75\%, 82\%$ weisen die Kurven den typischen Verlauf der Tafelgeraden auf. Dabei wächst mit steigendem HCl-Gehalt sowohl die kathodische (j_-), als auch die anodische (j_+), als auch die Korrosionsstromstärke ($j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$). Außerdem wird bei steigendem HCl-Gehalt der anodische Tafelbereich kürzer, wobei die Steigung der Tafelgeraden im großen ganzen erhalten bleibt. Der kathodische Tafelneigungswert hingegen steigt. Auffallend ist, daß der kathodische Zweig bei logarithmischer Auftragung der SPK einen merkwürdigen "Buckel" aufweist, der wie ein beginnender Grenzstrombereich aussieht. Bei einer Lösung mit 70% Dioxan und 9% HCl wurde das Verhalten des "beginnenden kathodischen Grenzstromes" bei längerer Wartezeit bis zum Ablesen des Potentialwertes bei galvanostatischer Arbeitsweise und bei potentiostatischer Arbeitsweise untersucht (vgl. Abb. 22). Es zeigt sich, daß eine Verlängerung der Wartezeit ohne Einfluß ist, bei potentiostatischer Arbeitsweise jedoch der "Buckel" ausgeprägter erscheint.

Lösungen mit c_D	c_{HCl}	E_R (mV)	b_k (mV)	b_a (mV)	j_{corr}^{SPK} (mA)	$F_1^*)$ (cm ²)	Gemessen in der ...ten Std.	BE ^{**)}	siehe Abb.
90%	0,5% 1%	167 158 167 167							21
82%	2% 4%	147 167	164 168	82 70	0,22 0,50	1,2 1,2	1. 1.		20 20,24
75%	3% 4%	137 167	168 168	81 81	0,173 0,27	1,2 1,2	1. 1.		19 19,24
70%	3%	151 152 141-132 181-177 208-195 204-191 193-185	171 136 160-113 149-124 168-125 151-108 154-120	74 74 76 73 73 77 76	0,167 0,136 0,12 0,06-0,1 0,07-0,08 0,07-0,13 0,06-0,19	1,2 1,2 1,2 0,8 0,8 0,8 0,8	1. 3. 1.-3. 1.-3. 1.-3. 1.-3. 1.-3.	Kal. Kal. Kal.	18 14,25 29 15,25 18,24 18,27
	4% 7%	163 162 169 177	142 166 155 167	77 74 66 73	0,15 0,85 0,54 0,138	1,2 1,2 1,2 0,8	1. 1. 1. 1.		15,25 18,24 18,27 23
	9%	200-190 169	168-156 184	87 77	0,24 0,44	0,8 1,2	1.-3. 1.	Kal.	27 18
	10%	157 173	148 156	63 66	0,7 0,7	1,2 1,2	1.-2. 1.-2.		22 18
66%	4%	161 167 161	145 132 171	83 73 80	0,16 0,12 0,75	1,2 1,2 1,2	1. 1. 1.		17,24 17 17

*) Fläche der Elektrode
**) Wenn nicht erwähnt, handelt es sich um die Hg/Hg₂Ac₂-Bezugselektrode

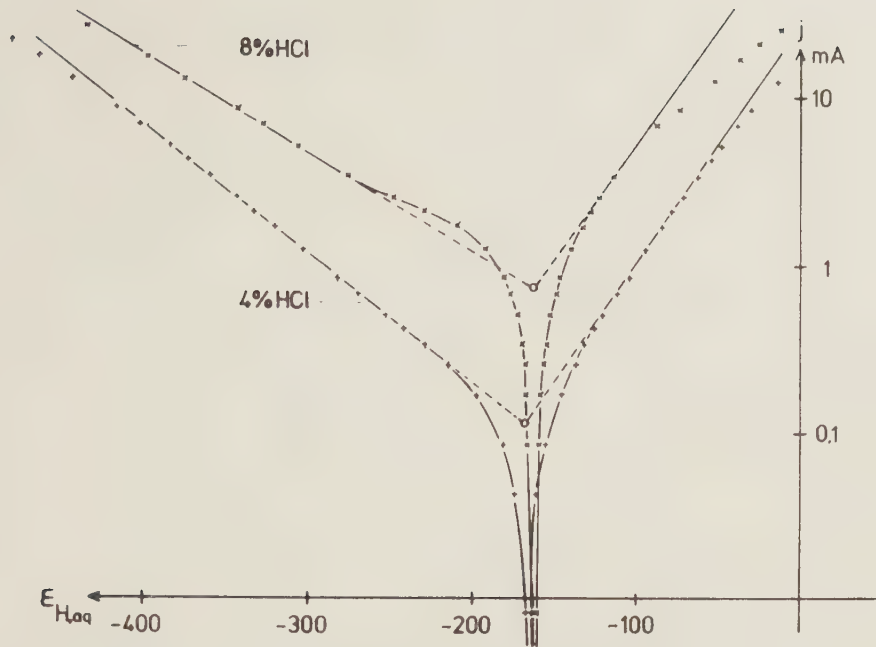


Abb. 17: Stromspannungskurven von Stahl I in 66%-Dioxanlösungen mit angegebener HCl-Konzentration.

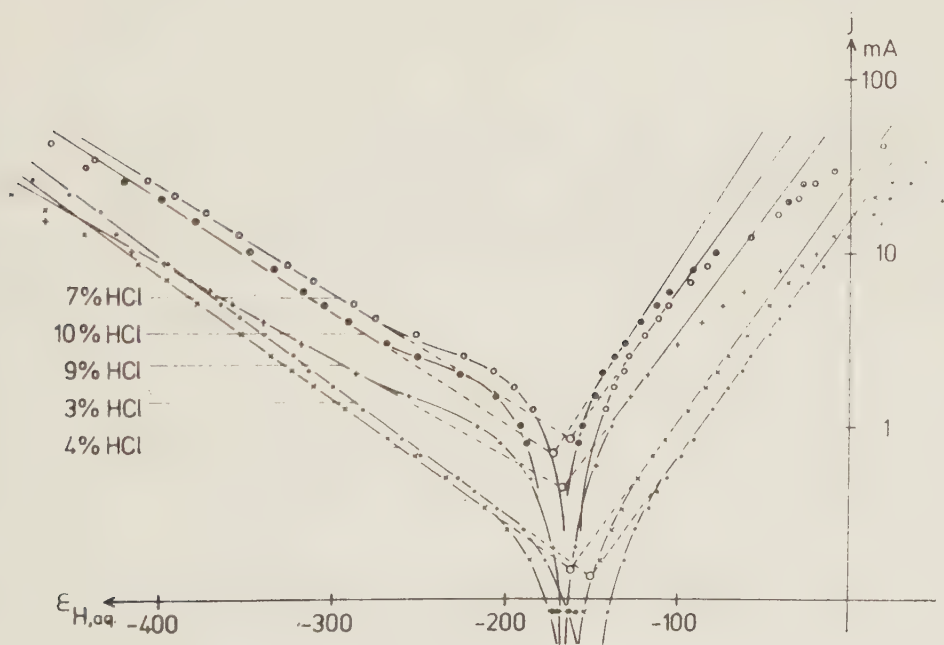


Abb. 18: Stromspannungskurven von Stahl I in 70%-Dioxanlösungen mit angegebener HCl-Gesamtkonzentration.

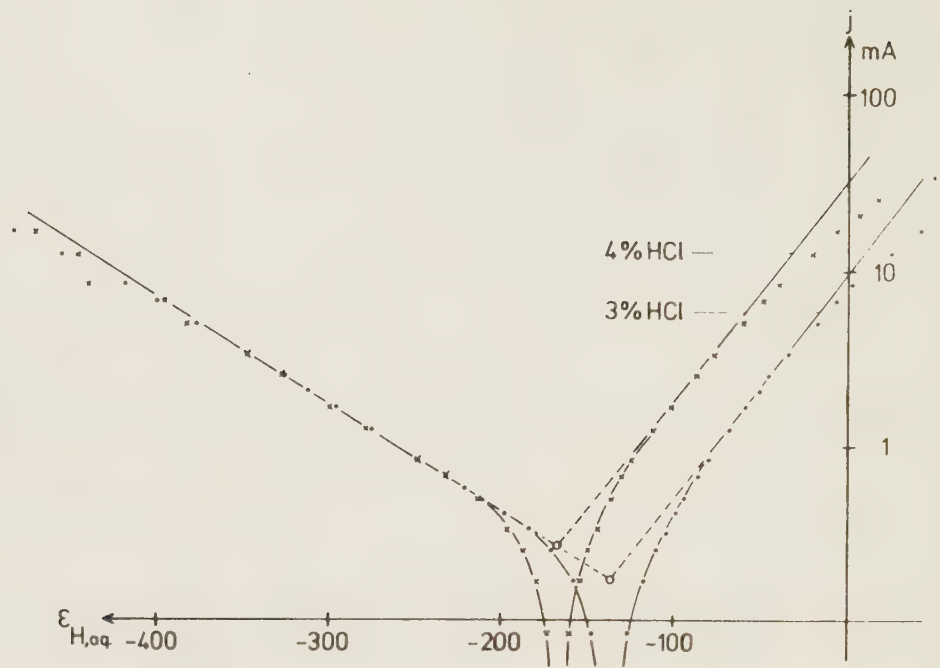


Abb. 19: Stromspannungskurven von Stahl I in 75%-Dioxanlösungen und angegebener HCl-Gesamtkonzentration.

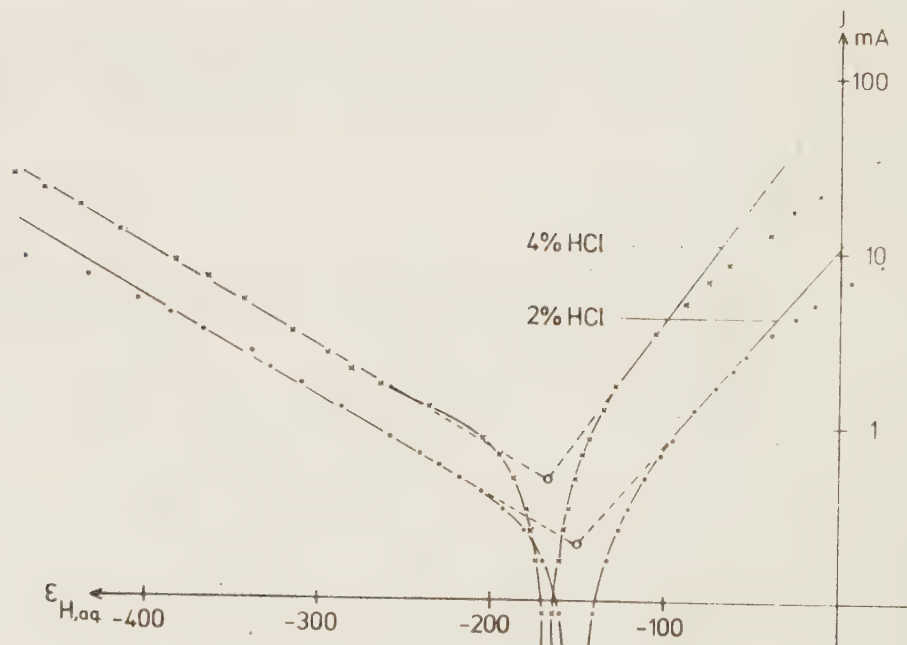


Abb. 20: Stromspannungskurven von Stahl I in 82%-Dioxanlösungen und angegebener HCl-Gesamtkonzentration.

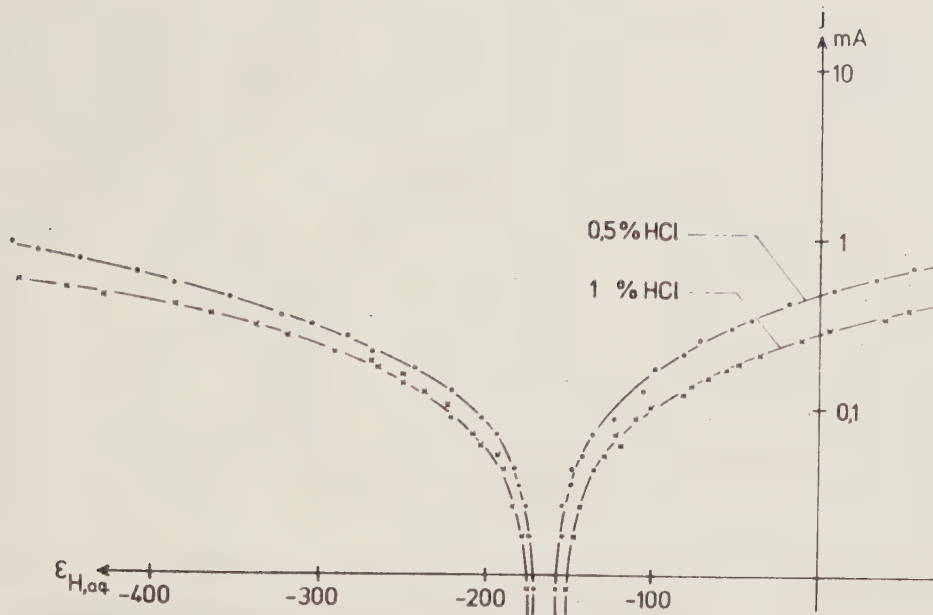


Abb. 21: Stromspannungskurven von Stahl I in 90%-Dioxanlösungen und angegebener HCl-Gesamtkonzentration.

In Lösungen mit 70% Dioxan ist ab $c_{HCl} = 7\%$ zunächst ein Rückgang von j_+ , j_- und j_{corr}^{SPK} zu verzeichnen. Bei weiterer Erhöhung des HCl-Gehaltes nehmen alle drei wieder zu, wobei j_+ stärker zunimmt.

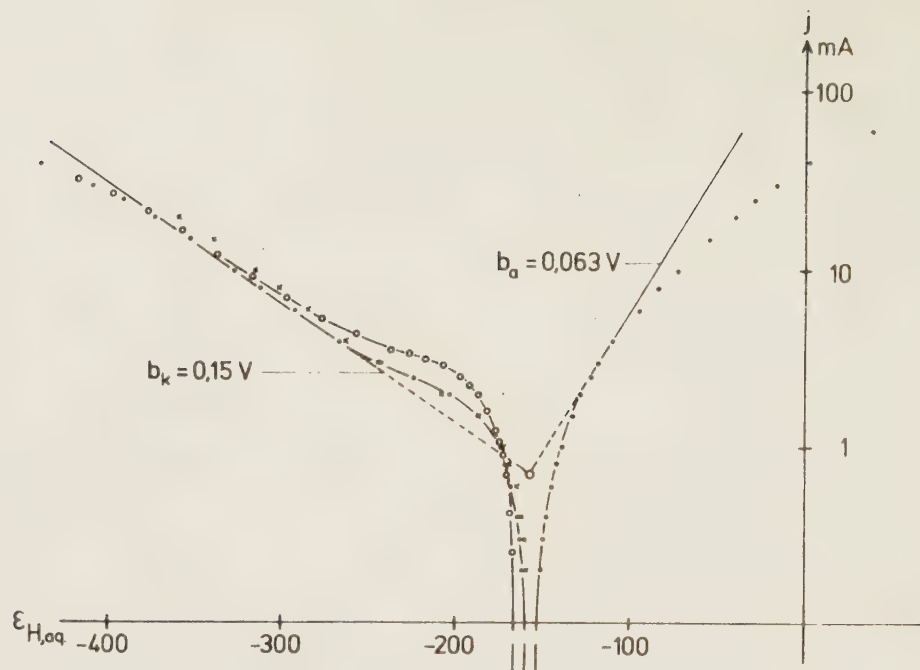


Abb. 22: Stromspannungskurven von Stahl I in 70% Dioxan + 9% HCl + 21% H₂O bei verschiedener Arbeitsweise.

- galvanostatische Arbeitsweise, 5 sec Wartezeit bis zum Ablesen des Potentialwertes
- x galvanostatische Arbeitsweise, 15 sec Wartezeit bis zum Ablesen des Potentialwertes
- o potentiostatische Arbeitsweise, 5 sec Wartezeit bis zum Ablesen des Stromwertes.

Es wurde geprüft, ob der Rückgang der Stromstärken bei HCl-Gehalt höher als 7% (für die 70% Dioxan-Lösung) mit der Erhöhung des Cl⁻-Gehaltes im Zusammenhang steht. Zu diesem Zweck wurde nach der Aufnahme der SPK bei der 7%-HCl-Lösung eine wäßrige LiCl-Lösung zugegeben und Dioxan- und Säuregehalt so korrigiert, daß die Lösung folgende Zusammensetzung hatte: 70% Dioxan, 7% HCl, 1% LiCl, 22% H₂O. Abb. 23 zeigt die beiden logarithmischen SPK vor und nach der LiCl-Zugabe. Man erkennt, daß bei LiCl-Zugabe die Steigungen sowohl der kathodischen als auch der anodischen Tafelgeraden erhöht werden und daß beide Zweige bei höheren Stromstärken liegen.

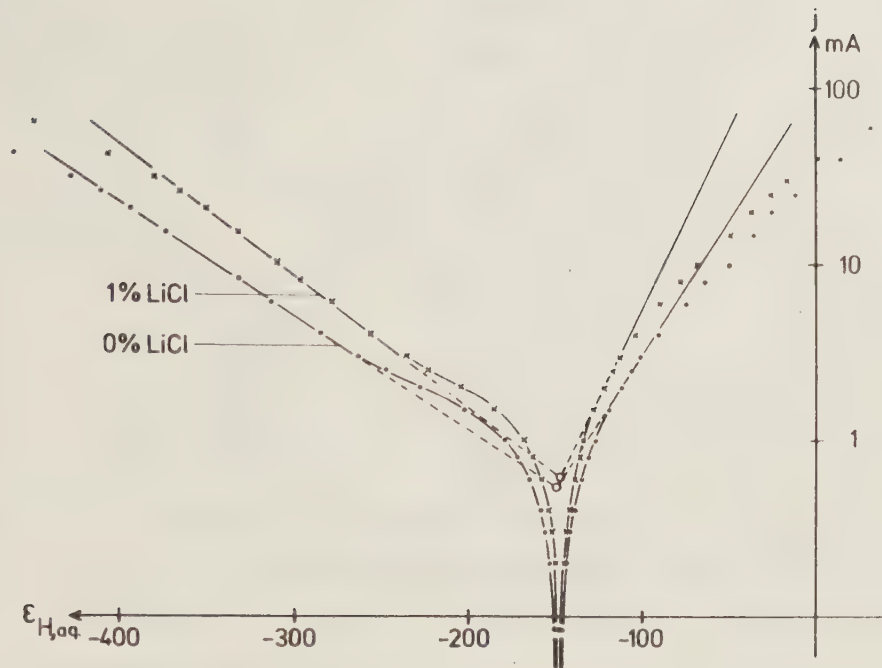


Abb. 23: Stromspannungskurven von Stahl I in
• 70% Dioxan + 7% HCl + 23% H₂O.
x 70% Dioxan + 7% HCl + 1% LiCl + 22% H₂O

Bei 90% Dioxan (Abb. 21) weisen, im Gegensatz zu den übrigen Lösungen, beide Zweige der SPK einen Grenzstrom auf, der mit steigendem HCl-Gehalt kleiner wird. In beiden Zweigen ist die Stromstärke unabhängig von der Rührung. Auch bei den übrigen Messungen verändert sich bei Ausschalten der Rührung der Polarisationswert nicht.

Zum Ruhepotentialverhalten ist folgendes zu bemerken: Bei gleichem Dioxan-Gehalt der Lösung verschiebt sich das Ruhepotential mit steigendem HCl-Gehalt in Richtung negativer Werte. In die gleiche Richtung verschiebt es sich bei Lösungen gleichen HCl-Gehalts und steigendem Dioxan-Gehalt (vgl. Abb. 24).

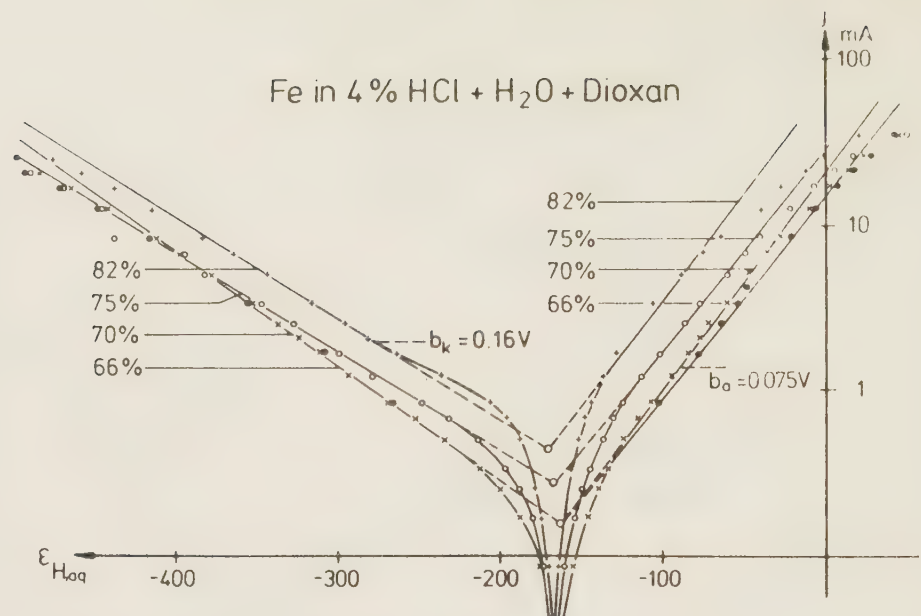


Abb. 24: Stromspannungskurven von Stahl I in Lösungen mit gleichem HCl-Gehalt.

Beide Effekte lassen sich auf das abnehmende positive Diffusionspotential zwischen Reaktionslösung und Brückenlösung bei steigender HCl-Konzentration zurückführen. Das negative Diffusionspotential zwischen Brückenlösung und 0,1 m KCl_{aq} - bzw. gesättigter methanolischer NaAc-Lösung der Bezugselektrode, bleibt hingegen unverändert. Der Wert dieses negativen Beitrags zum Diffusionspotential ist für die Kalomelelektrode größer. Deshalb unterscheiden sich zwei mit verschiedenen BE gemessenen SPK (bei gleicher Lösungszusammensetzung) im Ruhepotential bei sonst gleichen Ergebnissen (vgl. Abb. 25).

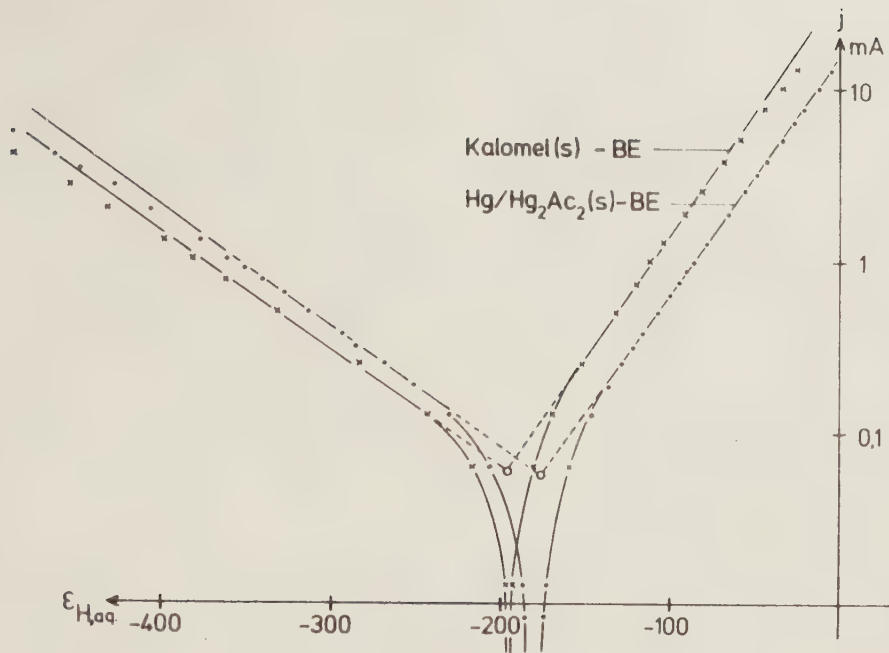


Abb. 25: Stromspannungskurven von Stahl I in 70% Dioxan + 3% HCl + 27% H₂O, gemessen mit verschiedenen Bezugselektroden.

Vergleicht man die aus SPK-Messungen erhaltenen Korrosionsstromstärken (Abb. 26) mit den aus Massenverlust-Messungen (Abb. 13) erhaltenen, so stellt man fest, daß die Kurven in ihrem Verlauf gleich sind, die Korrosionsstromstärken $j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$ jedoch dem Betrag nach kleiner sind als $j_{\text{corr}}^{\Delta m}$.

Um sicherzugehen, daß dieser Effekt nicht auf verschiedene Vorbehandlung des Materials innerhalb einer Stahlsorte herührt, wurden zwei Proben, an denen Massenverlustmessungen durchgeführt worden waren, anschließend als Elektroden eingegossen.

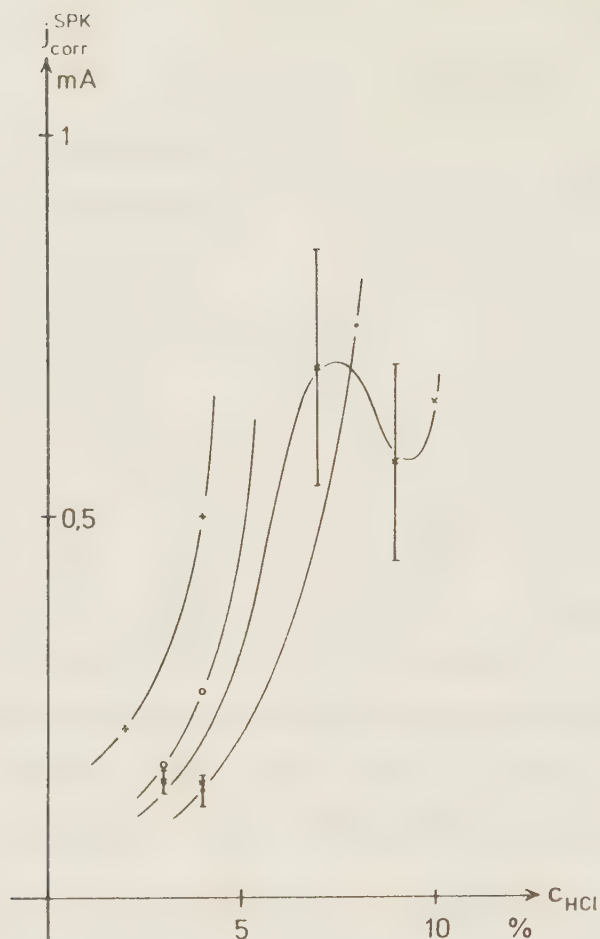


Abb. 26: Korrosionsstromstärken von Stahl I aus Stromspannungsmessungen in Abhängigkeit vom HCl-Gewichtsanteil der Gesamtlösung mit dem Dioxan-gewichtsanteil der Gesamtlösung als Parameter.

- | | | | |
|---|------------|---|------------|
| • | 66% Dioxan | o | 75% Dioxan |
| x | 70% Dioxan | + | 82% Dioxan |

Die vom Strom durchsetzte Fläche verkleinerte sich dadurch von $6,5 \text{ cm}^2$ auf $0,8 \text{ cm}^2$. Die Messung der SPK brachte folgendes Ergebnis:

Tabelle 4: Stahl I

Lösung mit		zum Vergleich:		
c_D	c_{HCl}	j_{corr}^{SPK} (mA)	j_{corr}^{SPK} (mA)	$j_{corr}^{\Delta m}$ (mA)
		$F1 = 0,8 \text{ cm}^2$	$F1 = 1,2 \text{ cm}^2$	$F1 = 6,5 \text{ cm}^2$
70%	3%	0,10	0,14	0,804
70%	7%	0,19	0,70	1,187

Abb. 27 zeigt einen Vergleich von zwei mit verschiedenen Elektrodenpaaren gemessenen SPK. Wie man sieht, stimmen die Kurven in den Tafelsteigungen überein, jedoch nicht in den Beträgen der j_+ , j_- , j_{corr}^{SPK} .

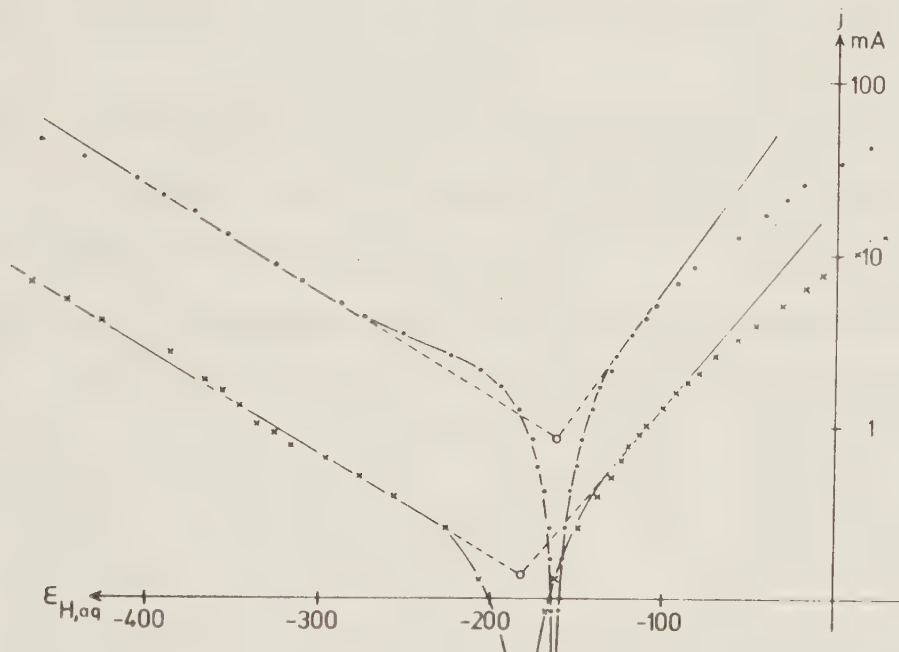


Abb. 27: Stromspannungskurven, aufgenommen mit Elektroden verschieden großer Fläche ($F1$)

• $F1 = 1,2 \text{ cm}^2$

x $F1 = 0,8 \text{ cm}^2$

System: Stahl I in 70% Dioxan + 7% HCl + 23% H_2O

Für die Stahlsorte St I wurde ebenfalls die aus den SPK ermittelten Korrosionsstromstärken mit den bei Massenverlustmessungen, vor dem Eingießen der Proben erhaltenen, verglichen. Die vom Strom durchsetzte Fläche verkleinerte sich hier von $4,5 \text{ cm}^2$ auf $1,45 \text{ cm}^2$. Tabelle 5 zeigt die Meßergebnisse zum Vergleich:

Tabelle 5:

Lösung mit		$j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$ (mA)	$j_{\text{corr}}^{\Delta m}$ (mA)
c_D	c_{HCl}	$F1 = 1,45 \text{ cm}^2$	$F1 = 4,5 \text{ cm}^2$
70%	3%	0,105	0,323
70%	7%	0,52	0,66

Die Ergebnisse weisen in die gleiche Richtung wie die in Tabelle 4. Weitere Ergebnisse der SPK-Messung an St II zeigt Tabelle 6. Sie stimmen weitgehend mit denen der Stahlsorte St I überein. Die Stromspannungskurven, aus denen die $j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$ -Werte ermittelt worden sind, zeigt Abb. 28.

Vergleicht man die Ergebnisse der j_{corr} -Messungen, so kommt der Verdacht auf, daß in irgendeiner Weise die Fläche der Probe bzw. Elektrode einen Einfluß auf die Korrosionsstromstärke ausübt. Dieses Ergebnis wurde nochmals geprüft, indem Massenverlustmessungen mit einer Probe von abnehmender Oberfläche, d.h. stufenweise gekürzten Proben, durchgeführt wurde (Lösung mit 70% Dioxan, 3% HCl):

F1	=	9,4	6,5	4,2	(cm ²)
j _{corr} Δm	=	0,783	0,804	0,646	(mA)
			0,822		
			0,73	(bei 1 Std. Meßdauer)	

Das Ergebnis spricht zunächst für die obige Vermutung. Als Ursache dieses "Flächeneffekts" kann man annehmen, daß die Korrosionsprodukte auf die weitere Korrosion katalysierend wirken, indem sie z.B. die Aktivität von HCl erhöhen. Etwas in die Lösung eingebrachtes FeCl₂ (vorausgesetzt - bei den Korrosionsprodukten handelt es sich um FeCl₂) müßte dann die Korrosionsgeschwindigkeit erhöhen.

Folgende Versuche wurden durchgeführt - mit negativem Ergebnis:

j_{corr} Δm (mA)

ohne FeCl₂-Vorgabe 0,646

mit $0,5 \cdot 10^{-3}$ Mole Fe⁺⁺ (≙ Massenverlust der Probe in ca.
10 Stunden, falls die Korrosions-
geschwindigkeit konstant bleibt;
in Form von 0,1 g FeCl₂·4H₂O-
Pulver) 0,389

mit $0,1 \cdot 10^{-3}$ Mole Fe⁺⁺ (eine Probe mit F1 = 6,5 cm² wurde
1 Stunde lang in der Lösung kor-
rodiert, - Massenverlust: 5,4 mg -,
dann wurde die Lösung unter N₂-
Druck in ein angeschlossenes Ge-
fäß gedrückt und die zu untersu-
chende Probe hineingebracht) 0,478

Tabelle 6: Stahl II

Lösung mit c_D	c_{HCl}	E_R (mV)	b_K (mV)	b_a (mV)	j_{corr} (mA)	F_1 (*) (cm ²)	gemessen in der ...ten Stunde	BE **)	siehe Abb.
70%	3%	198	136	82	0,105	1,45	1.-4.	Kal.	28
	7%	189	167	87	0,52	1,45	2.-4.	Kal.	28

*) Fläche der Elektrode

**) Wenn nicht erwähnt, handelt es sich um die Hg/Hg₂Ac₂-Bezugselektrode

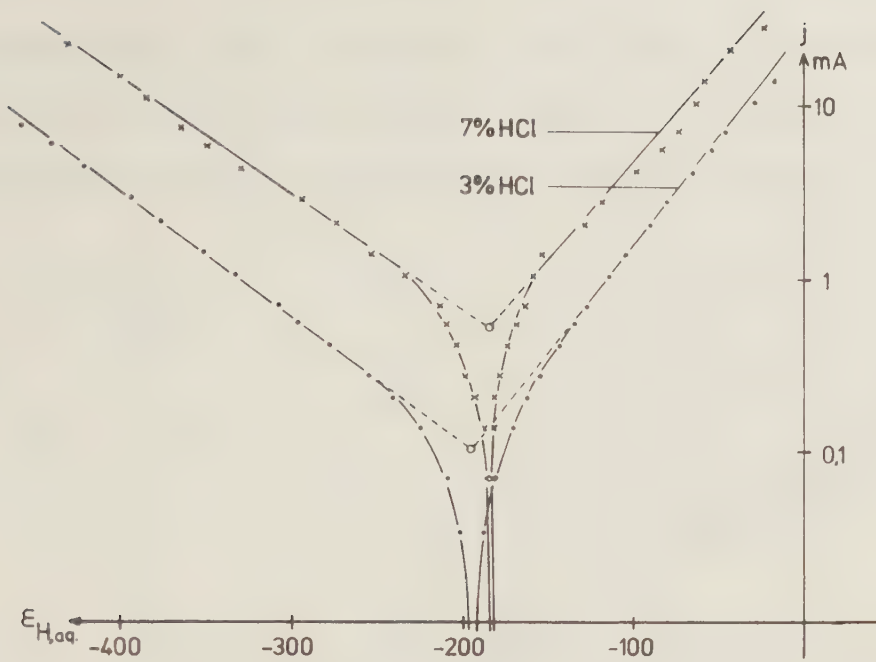


Abb. 28: Stromspannungskurven von St II in 70% Dioxan und angegebener HCl-Gesamtkonzentration.

Auch bei SPK-Messungen zeigte eine FeCl_2 -Zugabe zur Lösung einen reduzierenden Einfluß auf die Summenstromstärke (Abb. 29). Vergleicht man z.B. die Messungen Nr. 1 in den Abbildungen 15 und 29, so sieht man, daß man gleiche Anfangsbedingungen hat. Eine Zugabe von FeCl_2 (Es wurden 3 mal jeweils $0,1 \cdot 10^{-3}$ Mole FeCl_2 in wäßriger Form und sauerstofffreiem Zustand durch eine "Schleuse" zur Lösung zugegeben und der Dioxan- und HCl-Gehalt danach auf die ursprünglichen Konzentrationen korrigiert) bewirkte eine Herabsetzung der Stromstärke im kathodischen Zweig der SPK. Vergleicht man den anschließend gemessenen anodischen Ast (Messung 5 in Abb. 29), so stellt man fest, daß auch er tiefer liegt als die entsprechende Teilkurve in Abb. 15 (Messung 2). Auch die durch Extrapolation der Tafelgeraden gewonnene Korrosionsstromstärke liegt tiefer als bei den Messungen ohne FeCl_2 -Zusatz in Abb. 15.



Abb. 29: Stromspannungskurven von Stahl I in 70% Dioxan + 3% HCl + 27% H₂O vor und nach FeCl₂-Zugabe zur Lösung, gemessen in folgender Reihenfolge:

1. -.- kath. Zweig, $b_k = 0,15$ V
2. FeCl₂-Zugabe ($0,1 \cdot 10^{-3}$ Mole Fe²⁺)
- x- kath. Zweig, $b_k = 0,15$ V
3. FeCl₂-Zugabe ($0,1 \cdot 10^{-3}$ Mole Fe²⁺)
- Δ- kath. Zweig, $b_k = 0,15$ V
4. FeCl₂-Zugabe ($0,1 \cdot 10^{-3}$ Mole Fe²⁺)
- +- kath. Zweig, $b_k = 0,15$ V
5. -+- anod. Zweig, $b_a = 0,077$ V } $\Rightarrow j_{\text{corr}}^{\text{SPK}} = 0,052$ mA
6. -o- kath. Zweig, $b_k = 0,11$ V
7. -o- kath. Zweig, $b_k = 0,12$ V
8. -o- anod. Zweig, $b_a = 0,077$ V } $\Rightarrow j_{\text{corr}}^{\text{SPK}} = 0,087$ mA
9. -o- kath. Zweig, $b_k = 0,11$ V

(Kalomel-Bezugselektrode)

Aus den SPK läßt sich ebenfalls der Polarisationswiderstand ermitteln. Die Ergebnisse sind in Abb. 30 dargestellt. Größenordnung und Verhalten der Kurven entspricht denen aus Abb. 11.

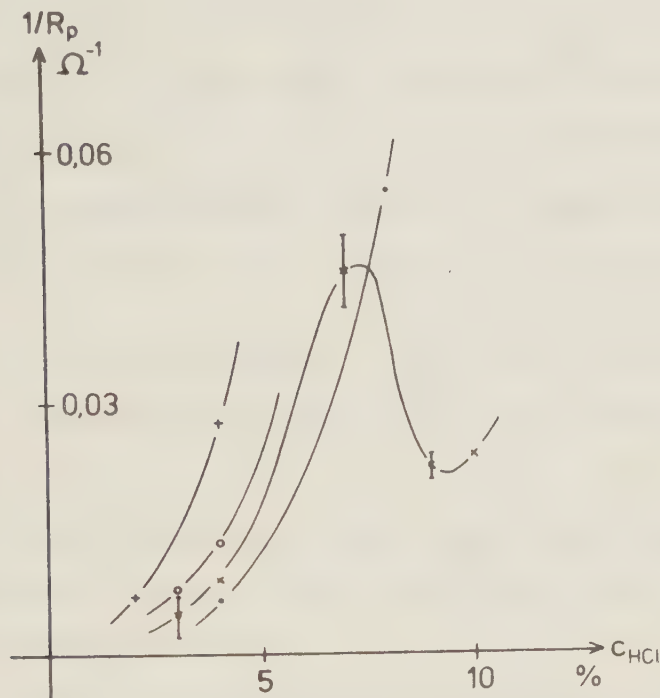


Abb. 30: Kehrwert des Polarisationswiderstandes aus Stromspannungskurven in Abhängigkeit vom HCl-Gewichtsanteil der Gesamtlösung mit dem Dioxan-gewichtsanteil der Gesamtlösung als Parameter für Stahl I.

• 66% Dioxan	o 75% Dioxan
x 70% Dioxan	+ 82% Dioxan

Trägt man die mit dem Zweielektrodensystem bzw. dem Dreielektrodensystem gemessenen $1/R_p$ -Werte gegen die aus der SPK-Messung erhaltenen $j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$ -Werte auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $K' = 69 \text{ V}^{-1}$ (Abb. 31). Kombiniert man die gleichen $1/R_p$ -Werte mit den $j_{\text{corr}}^{\Delta m}$ -Werten aus Massenverlustmessungen, so erhält man ebenfalls eine Gerade mit der gleichen Steigung, aber parallel zu der ersten verschoben.

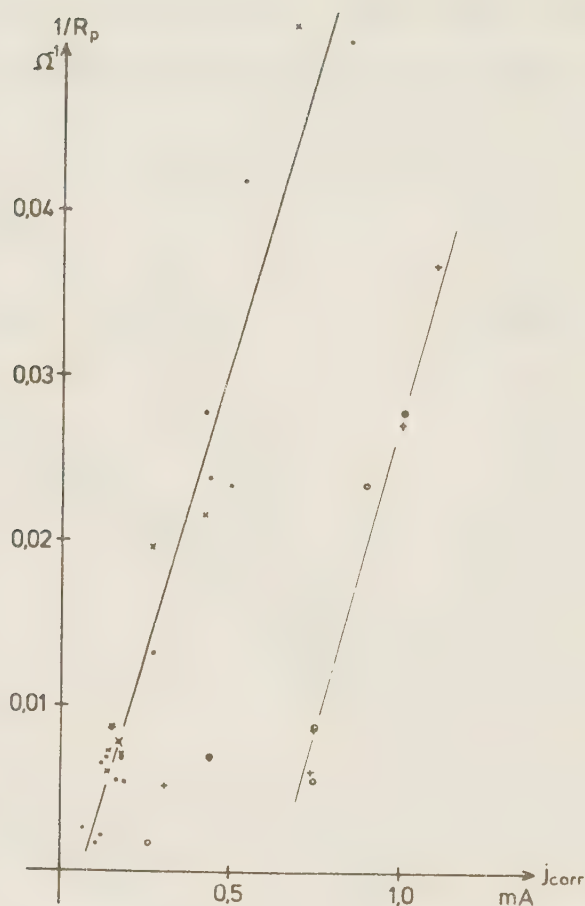


Abb. 31: Ermittlung des Proportionalitätsfaktors K' von Gleichung $1/R_p = K' \cdot j_{\text{corr}}$ für beide Stahlsorten bei verschiedenen Wertepaarkombinationen

- j_{corr} und $1/R_p$ aus SPK-Messungen
- x j_{corr} aus SPK-Messungen
 $1/R_p$ aus Polarisationswiderstandsmessungen
- o j_{corr} aus Massenverlustmessungen
 $1/R_p$ aus SPK-Messungen
- + j_{corr} aus Massenverlustmessungen
 $1/R_p$ aus Polarisationswiderstandsmessungen

$$K' = K_{\text{experimentell}}$$

5. Diskussion

5.1. Programm für die Durchführung der Diskussion

Bevor mit der eigentlichen Diskussion begonnen wird, sollen zunächst nochmals diejenigen Ergebnisse zusammengestellt werden, deren Erklärung mit Hilfe der bislang bekannten Mechanismen der anodischen Eisenauflösung und der kathodischen Wasserstoffentwicklung problematisch bzw. unmöglich erscheint:

1. Sowohl die kathodische als auch die anodische Stromstärke steigen mit dem HCl-Gehalt bei gleichem Dioxangehalt der Lösung,
2. Bei gleichem HCl-Gehalt der Lösung steigen sowohl die kathodische als auch die anodische Stromstärke mit steigendem Dioxangehalt,
3. Anodische und kathodische Tafelneigungen sind größer als bei den bekannten Mechanismen,
4. Stromspannungskurven in Lösungen von 90% Dioxangehalt zeigen ein von den übrigen SPK abweichendes Verhalten,
5. Die mit verschiedenen Methoden ermittelten Korrosionsstromstärken stimmen nicht überein,
6. In den Kurven $j_{\text{corr}} = f(c_{\text{HCl}})$ treten ein Maximum und ein Minimum bei den Dioxangehalten auf, bei denen die flüssige Phase getrennt wird.

Um einen Mechanismus zu postulieren, der diese Ergebnisse erklärt, wird in folgenden Schritten vorgegangen:

1. Der Mechanismus der anodischen Eisenauflösung (Abschnitt 5.2.) wird ermittelt,

- 1.1. Es wird gezeigt, daß die bekannten Mechanismen (gemeint sind der Me_{30}^- , Me_{40}^- , Me_{60}^- -Mechanismus im Sinne der Terminologie von Lorenz (40)) nicht in Frage kommen (Abschnitt 5.2.1.),
- 1.2. Der Me_{120} -Mechanismus wird erläutert, und die Methode der Auswertung der Messungen wird gegenüber dem bisher verwendeten Verfahren geändert (Abschnitt 5.2.2.),
- 1.3. Zur Erweiterung der Gültigkeit des Me_{120} -Mechanismus wird eine potentialabhängige freie Metalloberfläche postuliert (Abschnitt 5.2.3.).
2. Der Mechanismus der kathodischen Wasserstoffentwicklung (Abschnitt 5.3.) wird erläutert,
3. Die erwähnten problematischen Meßergebnisse werden mit Hilfe der vorgeschlagenen Mechanismen erklärt (Abschnitt 5.4.).

5.2. Die anodische Eisenauflösung

5.2.1. Nichtgültigkeit der Me_{30} -, Me_{40} - und Me_{60} -Mechanismen

In saurer, wäßriger Lösung sind bei Abwesenheit von grenzflächenaktiven Substanzen für die aktive Auflösung des Eisens der Bockris- (Me_{40}) -Mechanismus und der Heusler- (Me_{30}) -Mechanismus (41-44) gefunden worden mit den Neigungen der anodischen Tafelgeraden $b_+ = 40 \text{ mV}$ bzw. $b_+ = 30 \text{ mV}$. Bei beiden Mechanismen ist das Vorhandensein freier, d.h. "nicht für die Solvatation in Anspruch genommener" Wassermoleküle, die auf der Metalloberfläche dissoziieren, Voraussetzung.

Daß diese freien Wassermoleküle in den hier benutzten Systemen nicht vorhanden sein können, zeigt die folgende Überlegung: Bei der primären Solvatation des Protons spielt die Ladungsdichte am Sauerstoffatom des Solvatmoleküls eine Rolle (45;46). Da sowohl im Dioxan als auch in Wasser der Sauerstoff negativ polarisiert ist, sind in unmittelbarer Nähe des Protons sowohl Wasser- als auch Dioxanmoleküle zu finden. Bei der primären Solvatation des Anions scheint es auf die Orientierung des Solvatmoleküls anzukommen, wobei wohl der Kern des Anions, das Wasserstoffatom des Solvatmoleküls und das Sauerstoffatom linear angeordnet sein müssen (46). Als Solvatmolekül käme also nur das Wasser in Frage. Messungen von Grunwald u.a. (47), bei denen das Dampfgemisch über den Lösungen verschiedener Elektrolyte im Dioxan-Wassergemisch mit 50 Gew. %-Dioxan untersucht worden ist, lassen sich ebenfalls nur erklären, wenn man annimmt, daß in unmittelbarer Umgebung kleiner Kationen Wasser

und Dioxan zu finden ist, in der Nähe von kleinen Anionen jedoch nur Wasser.

Prüft man nach, wieviel Moleküle Wasser auf die vorhandenen HCl-Moleküle fallen (vgl. Tabelle 7, Spalte 2 für die umhüllende Phase), so stellt man fest, daß es bei den hier gegebenen kleinen Werten keine freien H_2O -Moleküle mehr geben kann. Bezieht man die HCl-Konzentration auf Wasser allein, so stellt man fest, daß bereits eine 1% HCl-Lösung mit 66% Dioxangehalt einer Konzentration einer wäßrigen Lösung von 2,9% HCl und damit einer Molalität von 0,8 m entspricht. (Die Molalitäten von HCl in der umhüllenden Phase - $c_{\text{HCl},P}^*$ - bezogen auf Wasser sind in Tabelle 7, Spalte 3 angegeben.)

Für die anodische Eisenauflösung im wäßrigen, sauren Medium hat sich bereits ab $c_{\text{Cl}^-} > 0,1 \text{ m}$ ein neuer Mechanismus unter Mitwirkung des Cl^- mit $b_+ = 60 \text{ mV}$ (Me_{60} -Mechanismus) gezeigt bei dem jedoch Cl^- inhibierend wirkt und die Reaktion in bezug auf OH^- eine positive Reaktionsordnung aufweist (48).

Diese Ausführungen zeigen, daß die Mechanismen (Me_{30} , Me_{40} und Me_{60}) für die Deutung der Ergebnisse nicht in Frage kommen, für ihren Ablauf freie Wassermoleküle notwendig sind, diese aber alle, bei den in dieser Arbeit untersuchten Lösungszusammensetzungen, zumindest für die primäre Solvation der Cl^- Anspruch genommen werden. Außerdem folgen für die genannten Mechanismen negative Vorzeichen für die Reaktionsordnungen bezüglich H^+ und Cl^- , was den Ergebnissen dieser Arbeit widerspricht.

Tabelle 7:

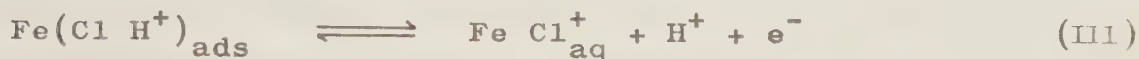
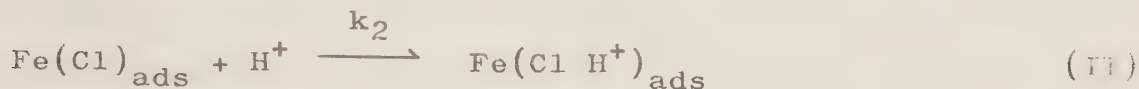
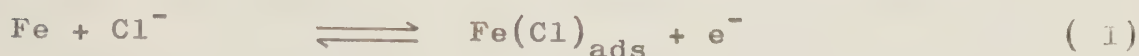
Lösung mit c _D HCl	1) m _{H₂O} /m _{HCl}	2) c [*] _{HCl, p} (Mol/kg HCl+H ₂ O)	3) Λ ^v in H ₂ O	4) $\tilde{\alpha} = \frac{\Lambda^v}{380}$	5) c [*] _{Cl⁻, p} = $\tilde{\alpha} \cdot c_{HCl, p}^*$ (Mol/kg HCl+H ₂ O)	6) c [*] _{H⁺, p} = $\tilde{\alpha} \cdot c_{HCl, p}^*$ (Mol/kg Lösung)	7) c ^o _{HCl, p} = c _{HCl, p} ^{c⁺} (Mol/kg Lösung)
66%	68 32 21 15 12 9,4 7,8 6,6 5,6 4,9	0,8 1,6 2,4 3,2 4,0 4,8 5,6 6,4 7,2 8,1	309 269 235 208 176 152 135 120 106 91	0,81 0,71 0,62 0,55 0,46 0,40 0,36 0,32 0,28 0,24	0,65 1,14 1,5 1,8 1,8 1,9 2,02 2,05 2,02 1,94	0,22 0,39 0,51 0,61 0,63 0,66 0,69 0,70 0,69 0,66	0,05 0,16 0,31 0,49 0,74 0,99 1,23 1,49 1,78 2,08
70%	60 28 18 13 10 8,0 6,8 5,5 4,6 4,0	0,9 1,8 2,7 3,7 4,6 5,5 6,3 7,3 8,3 9,2	306 260 224 186 160 138 122 104 88 76	0,80 0,68 0,59 0,49 0,42 0,36 0,32 0,27 0,23 0,20	0,72 1,22 1,6 1,8 1,9 1,98 2,02 1,97 1,91 1,84	0,22 0,37 0,48 0,54 0,58 0,64 0,67 0,66 0,63 0,59	0,05 0,18 0,34 0,56 0,79 1,14 1,41 1,78 2,10 2,34
75%	49 23 15 10 8	1,1 2,2 3,3 4,6 5,6	295 244 199 160 135	0,78 0,64 0,52 0,42 0,36	0,86 1,41 1,72 1,9 2,02	0,23 0,35 0,43 0,58 0,69	0,04 0,20 0,39 0,79 1,23
82%	35 16 9,2 6,8 5,3 4,3	1,5 3,0 4,6 6,3 7,8 8,8	274 210 160 122 96 82	0,72 0,55 0,42 0,32 0,25 0,22	1,08 1,65 1,93 2,02 1,95 1,94	0,19 0,30 0,59 0,67 0,65 0,62	0,08 0,25 0,81 1,43 1,95 2,18
90%	38 24	1,4 1,3	282 284	0,74 0,75	1,0 1,0	0,10 0,06	0,04 0,02

Erläuterungen zu Tabelle 7:

- 1) Molverhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{HCl}$ in der dispergierenden Phase
- 2) Konzentration von HCl in der dispergierenden Phase,
unter Vernachlässigung des Dioxans
- 3) Äquivalentleitfähigkeit einer wäßrigen HCl -Lösung mit
der HCl -Konzentration $c_{\text{HCl},p}^*$
- 4) Dissoziationsgrad einer wäßrigen HCl -Lösung mit der
 HCl -Konzentration $c_{\text{HCl},p}^*$
- 5) Konzentration von Cl^- in der dispergierenden Phase,
unter Vernachlässigung des Dioxans
- 6) Konzentration von H^+ in der dispergierenden Phase
- 7) Konzentration der nichtdissoziierten HCl -Moleküle in
der dispergierenden Phase.

5.2.2. Der Me_{120} -Mechanismus

Für Cl^- -Konzentrationen $> 1 \text{ m}$ werden in der Literatur anodische Tafelneigungen von $b_a = 100 \text{ mV}$ angegeben (Arbeiten werden in (49) zitiert). Um diesen Wert der Tafelneigung zu erklären, haben Lorenz u.a. (49) den folgenden, mit Me_{120} bezeichneten, hypothetischen Auflösungsmechanismus ohne Beteiligung von OH^- vorgeschlagen:



Bei diesem Mechanismus ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt II ein chemischer Adsorptionsschritt.

Die Herleitung der kinetischen Gleichungen soll hier kurz wiedergegeben werden:

Für die Adsorptionsreaktion wird die Temkin-Isotherme angenommen (50). Die Stromdichte-Potential-Beziehungen für den elektrochemischen Adsorptionsschritt (I) lautet (50):

$$i_1 = k_1 (1 - \theta) \cdot a_{\text{Cl}^-} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_1 \cdot F \cdot \xi}{RT}\right) \cdot \exp(-\gamma_1 \cdot f(\theta))$$

$$i_{-1} = -k_{-1} \cdot \theta \cdot \exp\left\{-\frac{(1-\alpha_1)F \cdot \xi}{RT}\right\} \cdot \exp\{(1 - \gamma_1) f(\theta)\}$$

In diesen Gleichungen ist θ der Bedeckungsgrad an $\text{Fe}(\text{Cl})_{\text{ads}}$, α der Durchtrittsfaktor, γ der chemische "Durchtrittsfaktor" und f die Korrelationsfunktion zwischen freier Adsorptions-

enthalpie und dem Bedeckungsgrad θ .

Bei quasi-Gleichgewicht des Schrittes I gilt: $i_1 = |i_{-1}|$

Durch Umformen erhält man aus dieser Gleichung einen Ausdruck für $\exp \{f(\theta)\}$, der, potenziert mit $(1-\gamma_1)$, in die Beziehung [5] für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt II eingesetzt werden kann (bei zusätzlicher Annahme: $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$)

$$i_2 = F \cdot k_2 \cdot \theta \cdot a_{H^+} \cdot \exp \{(1-\gamma_2) f(\theta)\} \quad [5]$$

$$i_2 = i_a = F \cdot k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1-\gamma} \cdot \theta \cdot \left(\frac{1-\theta}{\theta}\right)^{1-\gamma} \cdot a_{H^+}^{1-\gamma} \cdot a_{Cl^-}^{1-\gamma} \cdot \exp \frac{(1-\gamma)}{RT} \quad [6]$$

Für Bedeckungsgrade $0,2 < \theta < 0,8$ und wenn die Änderung von θ mit i_a sehr klein ist, kann der Term $[(1-\theta)/\theta]^{1-\gamma}$ vernachlässigt werden und für die anodische Tafelneigung ergibt sich:

$$b_+ = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \log i_a} = \frac{2,3 RT}{(1-\gamma)F} \left[1 - \left(\frac{\partial \log \theta}{\partial \log i_a} \right)_{a_i} \right] = + 118 \text{ mV}$$

$$\text{wenn } \gamma = 0,5 \quad T = 298 \text{ °K und } \frac{\partial \log \theta}{\partial \log i_a} \approx 0$$

Die Reaktionsordnungen für diesen Mechanismus sind:

$$n_{+,H^+} = + 1 \quad \text{wenn } \left(\frac{\partial \log \theta}{\partial \log a_{H^+}} \right)_{a_i, \eta} \ll 1$$

$$n_{+,Cl^-} = 1 - \gamma = 0,5 \quad \text{für } \gamma = 0,5$$

$$\text{wenn } \left(\frac{\partial \log \theta}{\partial \log a_{Cl^-}} \right)_{a_i, \eta} \ll 1 - \gamma$$

Dieser Mechanismus ist, wegen der positiven Reaktionsordnungen bezüglich H^+ und Cl^- und des hohen b_+ -Wertes, für die Erklärung der Meßergebnisse dieser Arbeit im Prinzip geeignet, wenn man einige Modifikationen bei der Auswertung der Meßergebnisse macht. Die ermittelten b_a -Werte (um 80 mV) können beispielsweise mit dem theoretischen b_+ -Wert besser (mit $b_a = 100 \text{ mV} - 120 \text{ mV}$) in Übereinstimmung gebracht werden, wenn die anodische Tafelgerade so an die SPK gelegt wird, daß möglichst viele Meßpunkte des anodischen Astes auf ihr zu liegen kommen. Bei der Auswertung der Kurven wurde nämlich zuerst die kathodische Tafelgerade (vgl. Abschnitt 4) angelegt und die anodische anschließend so gelegt, daß sie sich mit der kathodischen Tafelgeraden am Korrosionspotential schneidet. Diese Methode hatte zur Folge, daß mit wachsendem HCl- und Dioxan-Gehalt immer weniger Meßpunkte des anodischen Astes auf der Tafelgeraden lagen.

Legt man nun die Tafelgeraden unabhängig voneinander an die SPK, so liegt ihr Schnittpunkt nicht mehr am Korrosionspotential. Der zum Korrosionspotential extrapolierte Wert seitens der anodischen Tafelgeraden stimmt aber um so besser mit dem aus Massenverlustmessungen ermittelten Wert überein, je höher der HCl-Gehalt der Lösung ist. Abb. 32 zeigt ein Beispiel dieses Vorgehens.

Diese Art von Darstellung ist dann sinnvoll, wenn man voraussetzt, daß die für die anodische Reaktion zur Verfügung stehende freie Metalloberfläche Θ_a , bei Polarisierungen im anodischen Tafelbereich, sich von der für die kathodische Reaktion zur

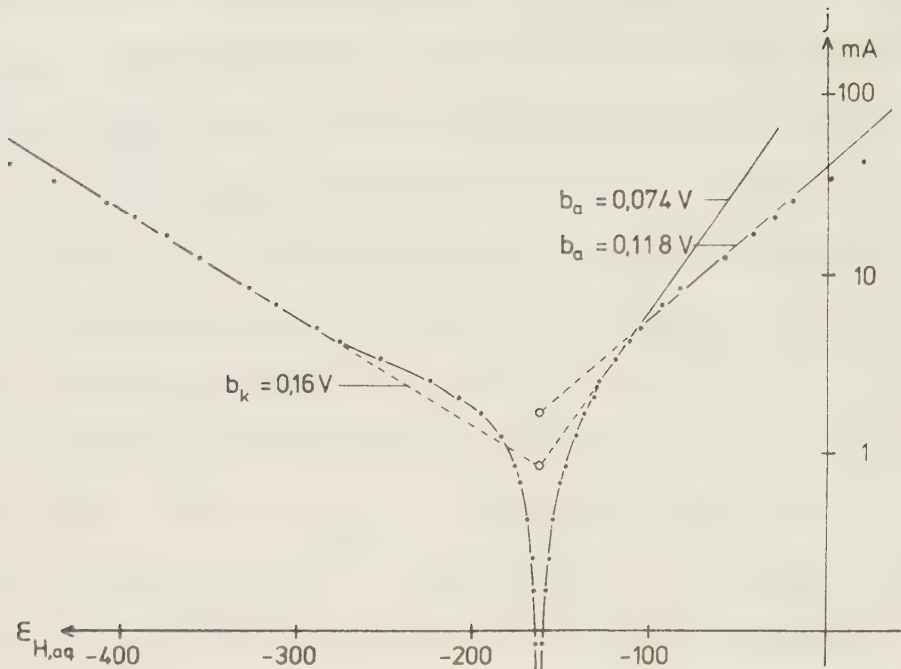


Abb. 32: Stromspannungskurve von Stahl I in 70% Dioxan + 7% HCl + 23% H₂O mit verschieden angelegten Tafelgeraden.

Verfügung stehende freien Metalloberfläche θ_c , bei Polarisationen im kathodischen Tafelbereich, unterscheidet.

Im nächsten Abschnitt soll nun der Me_{120} -Mechanismus so abgewandelt werden, daß dieser Voraussetzung Rechnung getragen wird.

5.2.3. Postulierung einer potentialabhängigen unblockierten Metalloberfläche

Stellt man die mit verschiedenen Methoden ermittelten Korrosionsstromstärken nebeneinander (Tabelle 8), wobei $j_{\text{corr}}^{\text{Rp}}$ aus

$$j_{\text{corr}}^{\text{Rp}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{R_p} \quad [7]$$

$$\frac{1}{K} = \frac{\beta_+ \cdot \beta_-}{\beta_+ + \beta_-} \approx 0,026 \text{ V}$$

$$\text{für } \beta_+ = 0,434 \cdot b_+, b_+ = 118 \text{ mV}$$

$$\beta_- = 0,434 \cdot b_-, b_- = 118 \text{ mV}$$

$$K \approx 39 \text{ V}^{-1}$$

ermittelt worden ist, so stellt man fest, daß im allgemeinen gilt:

$$j_{\text{corr}}^{\Delta m} > j_{\text{corr}}^{\text{Rp}} > j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$$

Tabelle 8

Lösung mit c_D c_{HCl}		$j_{\text{corr}}^{\Delta m}$ (mA)	$j_{\text{corr}}^{\text{Rp}} = \frac{1}{R_p} \cdot 0,026$ (mA)	$j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$ (mA)	$\frac{1}{R_p} (\Omega^{-1})$
70%	3%	0,5	0,16	0,12	$6 \cdot 10^{-3}$
	4%	0,75	0,22	0,18	
	7%	1,23	1,38	1,2	
	9%	1,26	1,14	1,17	
82%	2%	0,32	0,18	0,27	$44 \cdot 10^{-3}$
	4%	0,9		1,0	

Zur Erklärung kann man entweder annehmen, daß die Methoden der Polarisationswiderstandsmessung bzw. der Extrapolation der Tafelgeraden zum Korrosionspotential für das Dioxan-HCl-H₂O-System unzureichend sind und falsche Korrosionsstromdichten (bei Division der j_{corr} durch die gleiche Fläche $F_1 = 1 \text{ cm}^2$) ergeben, oder aber - daß die wahren Korrosionsstromdichten i_{corr} gleich sind, d.h. die j_{corr} nicht durch die gleiche Fläche geteilt werden dürfen.

Da bei den verschiedenen Methoden zur Ermittlung von i_{corr} Messungen bei verschiedenen Potentialen (Massenverlustmessungen: $\eta = 0$; Polarisationswiderstandsmessungen: $\eta = 10 \text{ mV}$; SPK-Messungen - im Tafelbereich, d.h. $\eta > 120 \text{ mV}$) herangezogen werden, kann man

$$i_{\text{corr}}^{\Delta m} = i_{\text{corr}}^{R_p} = i_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$$

dann erhalten, wenn man eine potentialabhängige aktive Metalloberfläche θ_a postuliert mit

$$\theta_a (\eta = 0) > \theta_a (\eta = 10 \text{ mV}) > \theta_a (\eta = 120 \text{ mV})$$

$$\text{d.h. } \frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} \neq 0$$

Nach Epelboin u.a. (51) gilt dann für K aus Gl. [7] die folgende Herleitung:

$$\begin{aligned} j_s &= j_a + j_c \\ &= i_a \cdot \theta_a + i_c \cdot \theta_c \end{aligned}$$

Differentiation nach η ergibt:

$$\frac{\partial j_s}{\partial \eta} = \theta_a \cdot \frac{\partial i_a}{\partial \eta} + i_a \cdot \frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} + \theta_c \cdot \frac{\partial i_c}{\partial \eta} + i_c \cdot \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta}$$

wenn die kathodische und anodische Reaktion durchtrittsbestimmt sind, gilt:

$$\frac{\partial j_s}{\partial \eta} = \theta_a \cdot \frac{1}{\beta_+} \cdot i_a + \theta_c \cdot \frac{1}{\beta_-} \cdot i_c + i_a \cdot \frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} + i_c \cdot \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta}$$

Am Korrosionspotential, an dem gilt $j_{\text{corr}}^{R_p} = j_a = -j_c$, erhält man:

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{\partial j_s}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = j_{\text{corr}}^{R_p} \cdot \left(\frac{1}{\beta_+} + \frac{1}{\beta_-} + \frac{1}{\theta_a} \cdot \frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} + \frac{1}{\theta_c} \cdot \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} \right)$$

$$K = \frac{\beta_+ + \beta_-}{\beta_+ \cdot \beta_-} + \frac{1}{\theta_a} \cdot \frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} + \frac{1}{\theta_c} \cdot \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} < 39 \quad [8]$$

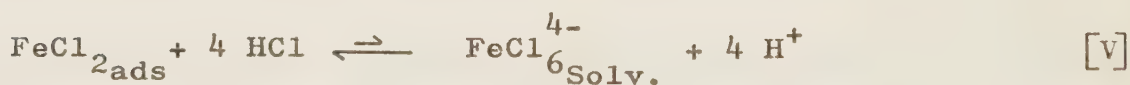
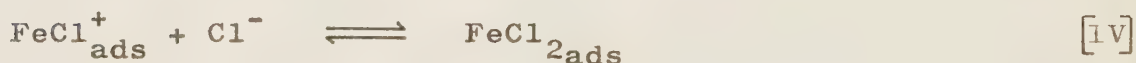
$$\text{wenn } \frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} < 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} \leq 0 \quad [8a]$$

Wie diese Annahmen [8a] gemacht werden können, soll im folgenden gezeigt werden.

Damit θ_a abnehmen kann, muß der Bedeckungsgrad mit einer Fremdsubstanz oder einem noch nicht desorbierten Reaktionsprodukt zunehmen. Als Fremdsubstanz käme Dioxan in Frage, von ihm soll aber angenommen werden, daß es nur bei negativer Polarisation adsorbiert wird (vgl. Abschnitt 5.3.). Das Reaktionsprodukt der Eisenkorrosion ist FeCl_2 und ist als θ_a -verkleinernde Substanz denkbar, denn: Im Gegensatz zu FeCl_3 ,

welches sich in Dioxan-Wasser-Gemischen in beliebiger Konzentration gut löst (52), heißt es im Gmelin-Handbuch (53) über FeCl_2 , daß es selbst und seine Hydrate in Diäthyläther und allgemein im Äther, d.h. wohl auch in Dioxan, schwer löslich ist und im allgemeinen, je nach Wassergehalt, als weiße oder grünliche Niederschläge ausfällt, im Beisein von HCl aber etwa besser löslich sei.

Dieses schwerlösliche Korrosionsprodukt läßt sich im Me_{120} -Mechanismus dadurch berücksichtigen, daß nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt II (Seite 69) folgende hypothetische Schritte angenommen werden:



Schritt V erfolgt, da es sich um eine heterogene Reaktion handelt, langsam und führt zu einem Anwachsen von Θ_{FeCl_2} mit steigender anodischer Stromstärke.

$$\Rightarrow \frac{\partial \Theta_{\text{FeCl}_2}}{\partial \eta} > 0$$

Erhöht man die Konzentration der undissoziierten HCl -Moleküle bei gleichbleibenden c_{H^+} und c_{Cl^-} , so verschiebt sich das Gleichgewicht stärker auf die Seite der gelösten Reaktionsprodukte $\text{FeCl}_{6\text{Solv.}}^{4-}$.

Bei kleinen HCl-Gehalten ($c_{\text{HCl}} \leq 3\%$) der Lösung, d.h. auch bei kleinen i_a , ist die Elektrodenoberfläche am Korrosionspotential noch frei (d.h. $\theta_{\text{FeCl}_{20}} = 0$) und überzieht sich erst mit höheren i_a mit einer Adsorptionsschicht. Bei großen HCl-Gehalten ($c_{\text{HCl}} > 3\%$) der Lösung ist schon am Korrosionspotential eine Bedeckung vorhanden ($\theta_{\text{FeCl}_{20}} > 0$) und wird mit steigendem η größer.

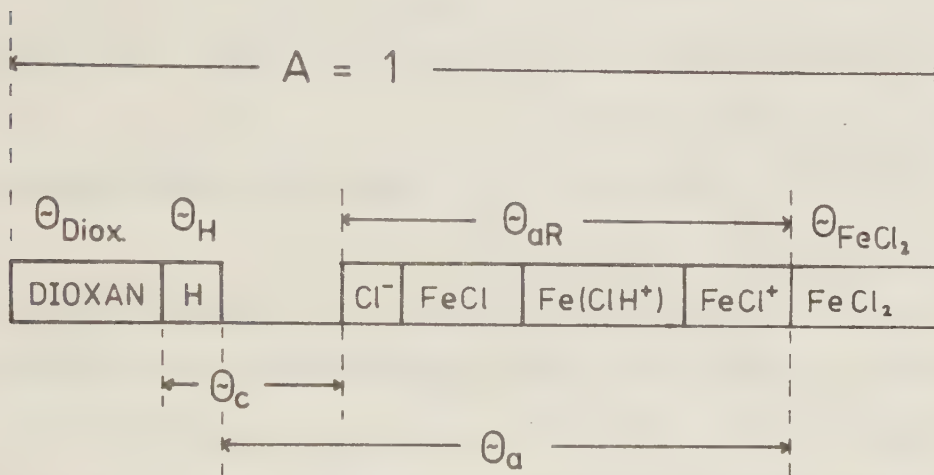


Abb. 33: Blockierung der aktiven Metalloberfläche durch adsorbierte Reaktionszwischenprodukte, -endprodukte und Fremdstoffe

- A = wahre Metalloberfläche, normiert auf 1
- θ_a = aktiver Metalloberflächenanteil der anodischen Reaktion
- θ_c = aktiver Metalloberflächenanteil der kathodischen Reaktion
- $\theta_{\text{H}}, \theta_{\text{aR}}$ = Metallflächenanteil, blockiert durch Zwischenprodukte der kathodischen bzw. anodischen Reaktion
- θ_{Diox} = Metalloberflächenanteil, blockiert durch den Fremdstoff Dioxan
- θ_{FeCl_2} = Metalloberflächenanteil, blockiert durch das anodische Reaktionsendprodukt FeCl_2

Für $\eta \geq 0$ soll gelten: $\theta_{\text{Diox}} = 0$

$$\Rightarrow \theta_a = 1 - \theta_H - \theta_{\text{FeCl}_2} \quad [9]$$

$$\frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} = - \frac{\partial \theta_H}{\partial \eta} - \frac{\partial \theta_{\text{FeCl}_2}}{\partial \eta} \quad [9a]$$

θ_H ist der Bruchteil der Oberfläche, der von adsorbierten H-Atomen in Anspruch genommen ist. Für $\eta \rightarrow +\infty$ nimmt i_- ab und damit auch θ_H ($\Rightarrow \frac{\partial \theta_H}{\partial \eta} < 0$) d.h. das erste Glied von Gl. [9a] wird positiv.

$\frac{\partial \theta_{\text{FeCl}_2}}{\partial \eta}$ steigt mit i_+ und, da es dem Betrag nach größer ist als $\frac{\partial \theta_H}{\partial \eta}$, ist $\frac{\partial \theta_a}{\partial \eta}$ negativ.

Für θ_c gilt bei positiver Polarisierung ebenfalls: $\frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} < 0$, denn

$$\theta_c = 1 - \theta_{aR} - \theta_{\text{FeCl}_2} \quad \text{für } \eta > 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} = - \frac{\partial \theta_{aR}}{\partial \eta} - \frac{\partial \theta_{\text{FeCl}_2}}{\partial \eta}$$

$\left| \frac{\partial \theta_{aR}}{\partial \eta} \right|$ kann als sehr klein angenommen werden, da mit steigendem Potential zwar die anodische Reaktion beschleunigt wird, andererseits aber die Cl^- -Adsorption zunimmt (54)

$$\left| \frac{\partial \theta_{aR}}{\partial \eta} \right| < \left| \frac{\partial \theta_{\text{FeCl}_2}}{\partial \eta} \right|$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} < 0$$

Das Verhalten der Bedeckungen bei $\eta < 0$ soll am Ende von Abschnitt 5.3. behandelt werden.

5.3. Die kathodische Wasserstoffentwicklung

Für Eisen, wie auch für die meisten Metalle, hat der Neigungsfaktor der kathodischen Tafelgeraden den Wert $\beta_- = -118 \text{ mV}$ (27). Dieser Wert ergibt sich theoretisch nur für drei Reaktionsmechanismen (40):

1. Volmer-Tafel-Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmender Volmer-Reaktion
2. Volmer-Heyrowsky-Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmender Volmer-Reaktion
3. Volmer-Heyrowsky-Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmender Heyrowsky-Reaktion für $\Theta_H \rightarrow 1$.

Für Eisen hat sich in vielen Untersuchungen (40) die Volmer-Reaktion als geschwindigkeitsbest. Schritt erwiesen, wobei meistens der Volmer-Tafel-Mechanismus abzulaufen scheint (40). Für den Fall, daß die Tafelreaktion nicht im Gleichgewicht ist, was zu einer teilweisen Abdeckung der aktiven Elektrodenfläche mit $0,2 < \Theta_H < 0,8$ führt, wurde die Neigung der Tafelgeraden von Delahay (55) zu

$$b_- = -2,3 \cdot \frac{RT}{F} \cdot \frac{2\alpha_1 + \alpha_2}{2\alpha_1 \cdot \alpha_2}$$

angegeben. α_1 und α_2 sind die Durchtrittsfaktoren für den Ladungsdurchtritt bzw. die chemische Reaktion. Mit $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ und $T = 298^\circ\text{K}$ ergibt sich

$$b_- = -177 \text{ mV}$$

Dieser Wert stimmt mit den gemessenen kathodischen Tafelneigungen gut überein. Außerdem wird bei diesem Mechanismus eine blockierte Elektrodenoberfläche vorausgesetzt, d.h. die die kleinere wirksame Fläche θ_c durchsetzende wahre kathodische Stromdichte ist größer als die mit Hilfe der geometrischen Oberfläche berechnete.

Die Zunahme der Oberflächenbelegung mit negativ werdendem Potential soll nach Delahay (55) um so größer sein, je größer der Partialdruck des H_2 -Gases ist.

Dieser Mechanismus ist gut geeignet, um die hohen b_k -Werte in den Messungen und die zu kleinen j_{corr}^{SPK} -Werte zu erklären.

Schwierigkeiten bei der Deutung machen die zyklisch gemessene SPK, bei denen keine Hysterese mehr erscheint, wenn die Elektrode abwechselnd kathodisch und anodisch polarisiert wird. Nach dem obigen Mechanismus würde das bedeuten, daß die Volme Reaktion schneller ist, wenn die Elektrode zwischendurch anodisch polarisiert wird.

Eine Erklärungsmöglichkeit ergibt sich, wenn man annimmt, daß eine zusätzliche Oberflächenblockierung bei negativer Polarisation der Elektrode durch eine Fremdsubstanz hervorgerufen wird. Es liegt nahe, hierfür das adsorbierte Dioxan verantwortlich zu machen. Messungen der differentiellen Kapazität einer Quecksilberelektrode in Dioxan-Wasser-Lösungen mit kleinen Elektrolytkonzentrationen (56;57) haben nämlich gezeigt, daß Dioxan bei mittlerer negativer Aufladung der Quecksilberelek-

trode adsorbiert und bei hoher wieder desorbiert wird, und die Desorption bei $c_{\text{Diox}} > 50\%$ um so früher vor sich geht, je größer die Dioxankonzentration ist (57). Weiterhin bewirkt Dioxan eine Verschiebung des Ladungsnullpunktes in positiver Richtung, verglichen mit der entsprechenden wäßrigen Elektrolytlösung (56). Bei $c_{\text{Diox}} > 50\%$ wird diese Verschiebung wieder rückgängig gemacht (57).

Nach Frumkin (58) sind in erster Näherung die Kurven der differentiellen Kapazität an festen Elektroden gleich denen an der flüssigen Quecksilberelektrode. Wo nun der Ladungsnullpunkt des Eisens in Dioxan-Wasser-Lösungen dieser hohen Cl^- -Gehalte liegt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Wenn aber der Dioxanadsorptionsbereich bei $E_{\text{H, aq.}} \approx -300 \text{ mV}$ liegt, dann ist es verständlich, daß bei kathodischer Polarisation ein Teil der Oberfläche unwirksam gemacht wird. Nach Lorenz (40) führt eine nichtreaktive Fremdstoffbelegung zu einer rein geometrischen Verkleinerung der Oberfläche. Wenn nun der Bedeckungsgrad mit Dioxan potentialabhängig ist und die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit von Dioxan bei $\theta_{\text{Diox}} = 0$ klein ist gegen die Potentialänderungsgeschwindigkeit bei Dreieckspannungsmessungen, dann kann man die Abbildungen 14 - 16 erklären, wenn man zusätzlich annimmt, daß

$$\left(\frac{\partial \theta_{\text{Diox}}}{\partial t} \right)_{\theta_{\text{Diox}} > 0} > \left(\frac{\partial \theta_{\text{Diox}}}{\partial t} \right)_{\theta_{\text{Diox}} = 0} \quad [10]$$

Diese Annahme zu rechtfertigen, ist allerdings nicht einfach.

Vielleicht ist die Adsorption von Dioxan bei $\theta_{\text{Diox}} = 0$ deshalb langsamer, weil die Plätze zuerst von den bei anodischen Potentialen adsorbierten Stoffen befreit und diese von der Metallnähe wegtransportiert werden müssen, da sonst c_{Diox} lokal klein ist. Bei Richtigkeit der Annahme [10] ist beim abwechselnden Durchlaufen beider Äste der SPK die Zeit zu kurz, um eine Dioxanbedeckung entstehen zu lassen. Deshalb läuft die Reaktion bei kathodischer Polarisation auf einer maximal großen aktiven Oberfläche ab, d.h. j_- ist maximal groß und bei Vor- und Rücklauf gleich groß, da die Einstellung der Gleichgewichtsbedeckung nicht verzögert ist. Wenn nur der kathodische Ast durchlaufen wird, dann gilt zwar auch

$$\left(\frac{\partial \theta_{\text{Diox}}}{\partial t} \right)_{\text{Adsorp./Desorpt.}} < \dot{\eta}$$

aber die Potentialdurchlaufzeit reicht aus, um θ_{Diox} zu ändern. Beim Vorlauf in negativer Richtung nähert sich θ_{Diox} von kleineren Werten her dem jeweiligen Gleichgewichtswert zu einem best. Potential, beim Rücklauf - von größeren Werten her. Deshalb ist beim Vorlauf j_- größer als beim Rücklauf.

Für $\eta < 0$ wird die folgende freie Reaktionsfläche θ_c angenommen:

$$\theta_c = 1 - \theta_{\text{Diox}} - \theta_{\text{aR}} - \theta_{\text{FeCl}_2}$$

und

$$\frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} = - \frac{\partial \theta_{\text{Diox}}}{\partial \eta} - \frac{\partial \theta_{\text{aR}}}{\partial \eta} - \frac{\partial \theta_{\text{FeCl}_2}}{\partial \eta} \quad [11]$$

da für negativer werdendes η die anodische Stromstärke j_+ zurückgeht, gilt $\frac{\partial \theta_{aR}}{\partial \eta}$ und $\frac{\partial \theta_{FeCl_2}}{\partial \eta} < 0$ und damit die beiden letzten Glieder in Gl. [11] positiv. Wenn aber gilt:

$$\left| \frac{\partial \theta_{Diox}}{\partial \eta} \right| > \left| \frac{\partial \theta_{aR}}{\partial \eta} + \frac{\partial \theta_{FeCl_2}}{\partial \eta} \right|$$

dann ist $\frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} < 0$.

Für die Änderung von θ_a mit negativer werdendem Potential gilt ebenfalls $\frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} < 0$, denn

$$\theta_a = 1 - \theta_H - \theta_{Diox} - \theta_{FeCl_2} \quad \text{für } \eta < 0$$

und

$$\frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} = - \frac{\partial \theta_H}{\partial \eta} - \frac{\partial \theta_{Diox}}{\partial \eta} - \frac{\partial \theta_{FeCl_2}}{\partial \eta}$$

mit den Annahmen $\frac{\partial \theta_H}{\partial \eta} > 0$, $\frac{\partial \theta_{Diox}}{\partial \eta} > 0$, $\frac{\partial \theta_{FeCl_2}}{\partial \eta} < 0$

und $\left| \frac{\partial \theta_{FeCl_2}}{\partial \eta} \right| < \left| \frac{\partial \theta_H}{\partial \eta} + \frac{\partial \theta_{Diox}}{\partial \eta} \right|$

gilt: $\frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} < 0$ für $\eta < 0$

Somit gilt die Gleichung [8] sowohl bei Annäherung an das Korrosionspotential von positiven η her, als auch von negativen η her.

5.4. Versuch einer Deutung der Meßergebnisse

In diesem Abschnitt sollen die noch nicht diskutierten Meßergebnisse behandelt werden.

5.4.1. Numerisches Beispiel für die Angleichung der j_{corr} -Werte aus verschiedenen Meßverfahren

Es soll ein Modell konstruiert werden, welches die Möglichkeit gibt zu zeigen, daß

$$i_{\text{corr}}^{\Delta m} = i_{\text{corr}}^{R_p} = i_{\text{corr}}^{\text{SPK}} \quad [12]$$

$$\text{mit } i_{\text{corr}} = \frac{j_{\text{corr}}}{\theta_a}$$

Diese Beziehung ist dann richtig, wenn für den unblockierten freien Flächenanteil θ_a , an dem die anodische Reaktion abläuft, gilt:

$$\theta_a = f(\eta) \quad [13]$$

denn die zu den i_{corr} gehörigen j_{corr} -Werte stammen aus Messungen bei verschiedenen Potentialen.

$$\Rightarrow \frac{j_{\text{corr}}^{\Delta m}}{\theta_a(\eta=0)} = \frac{j_{\text{corr}}^{R_p}}{\theta_a(\eta=10 \text{ mV})} = \frac{j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}}{\theta_a(\eta \approx 120 \text{ mV})} \quad [14]$$

$$\text{mit } j_{\text{corr}}^{R_p} = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{1}{K}, \quad K \text{ aus Gl. [8]}$$

Gesucht ist die Beziehung [13].

Nach Gleichung [9] gilt für $\eta \geq 0$:

$$\theta_a(\eta) = 1 - \theta_H(\eta) - \theta_{\text{FeCl}_2}(\eta)$$

Für θ_H gilt:

Bildungsgeschwindigkeit

$$\left(\frac{d \theta_H}{dt} \right)_{\text{Bildg.}} = i_k = F \cdot k_v \cdot a_{\text{H}^+} \cdot e^{-\lambda \varepsilon}$$

k_v = Geschwindigkeitskonstante der Volmer-Reaktion

$$\lambda = \frac{1}{0,434 \cdot 0,12} \text{ V}^{-1} = 19,2 \text{ V}^{-1}$$

Abbaugeschwindigkeit

$$\left(\frac{d \theta_H}{dt} \right)_{\text{Abb.}} = k_T \cdot \theta_H$$

k_T = Geschwindigkeitskonstante der Tafel-Reaktion

Für die Gleichgewichtsbedeckung gilt dann:

$$\frac{d \theta_H}{dt} = 0 = \left(\frac{d \theta_H}{dt} \right)_{\text{Bildg.}} - \left(\frac{d \theta_H}{dt} \right)_{\text{Abb.}}$$

$$\Rightarrow \theta_H = \frac{k_v \cdot F}{k_T} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot e^{-\lambda \varepsilon}$$

Für $\varepsilon = \varepsilon_0$ gilt:

$$\theta_{H_0} = \frac{k_v \cdot F}{k_T} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot e^{-\lambda \varepsilon_0}$$

$$\Rightarrow \theta_H(\eta) = \theta_{H_0} \cdot e^{-\lambda \eta}$$

Die Herleitung von $\theta_{\text{FeCl}_2}(\eta)$ ist nicht so einfach, deshalb sollen hier nur die Bedingungen genannt werden, die die Funktion erfüllen soll und eine entsprechende Annahme der Funktion gemacht werden.

Die Bedingungen lauten:

1.) Für die Bildungsgeschwindigkeit von θ_{FeCl_2} gilt mit [6]

$$\left(\frac{d \theta_{\text{FeCl}_2}}{dt} \right)_{\text{Bildg.}} = i_a \sim \theta \cdot \exp \left\{ \frac{(1-\gamma) F \cdot \varepsilon}{RT} \right\}$$

$$\text{für } \gamma = 0,5 \text{ ist } \frac{(1-\gamma) F}{RT} = \lambda = 19,2 \text{ V}^{-1}$$

$$\theta = \text{Bedeckungsgrad mit Fe(Cl) (s. Abschn. 5.)} \\ 0,2 < \theta < 0,8$$

2.) Für $\varepsilon = \varepsilon_0$, d.h. $\eta = 0$ ist

$$\theta_{\text{FeCl}_2}(\eta = 0) = \theta_{\text{FeCl}_{20}}$$

3.) Für große positive η fließt immer noch Strom, d.h. es gilt eine Grenzbedeckung mit FeCl_2 : $\theta_{\text{gr}} \neq 1$

4.) Für $\eta = 0$ ist $\frac{\partial \theta_{\text{FeCl}_2}}{\partial \eta} > 0$

$$\text{und } \left| \frac{\partial \theta_{\text{H}}}{\partial \eta} \right| < \left| \frac{\partial \theta_{\text{FeCl}_2}}{\partial \eta} \right|$$

Eine Funktion, die diesen Anforderungen genügt, ist:

$$\theta_{\text{FeCl}_2}(\eta) = \theta_{\text{gr}} (1 - e^{-\lambda \eta}) + \theta_{\text{FeCl}_{2_0}} \cdot e^{-\lambda \eta}$$

$$\text{mit } \frac{\partial (\theta_{\text{gr}} - \theta_{\text{FeCl}_2})}{\partial \eta} = -\lambda \cdot (\theta_{\text{gr}} - \theta_{\text{FeCl}_2})$$

$$\Rightarrow \theta_a(\eta) = 1 - \theta_{\text{gr}} + \theta_{\text{gr}} \cdot e^{-\lambda \eta} - \theta_{\text{FeCl}_{2_0}} \cdot e^{-\lambda \eta} - \theta_{\text{H}_0} \cdot e^{-\lambda \eta} \quad [15]$$

Für die verschiedenen θ_a aus Gl. [14] gilt dann:

$$\theta_{a_0} = \theta_a(\eta = 0) = 1 - \theta_{\text{FeCl}_{2_0}} - \theta_{\text{H}_0} \quad [16]$$

$$\theta_a(\eta = 10 \text{ mV}) = 1 - \theta_{\text{gr}} + \theta_{\text{gr}} \cdot e^{-19,2 \cdot 0,01} - \theta_{\text{FeCl}_{2_0}} \cdot e^{-0,192} - \theta_{\text{H}_0} \cdot e^{-0,192} \quad [17]$$

$$\theta_a(\eta \approx 120 \text{ mV}) = 1 - \theta_{\text{gr}} \quad [18]$$

Aus den Messungen sind bekannt:

$$\frac{\theta_a(\eta = 120 \text{ mV})}{\theta_{a_0}} = \frac{j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}}{j_{\text{corr}}^{\Delta m}} \quad [19]$$

$$\frac{\theta_a(\eta = 10 \text{ mV})}{\theta_{a_0}} = \frac{\frac{1}{R_p} \cdot \frac{1}{K}}{j_{\text{corr}}^{\Delta m}} \quad [20]$$

$$\text{mit } K = 39 + \frac{1}{\theta_a} \cdot \frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} + \frac{1}{\theta_c} \cdot \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} \quad [8]$$

Aus [16], [17], und [18] folgt durch Einsetzen:

$$\begin{aligned}\theta_a (\eta = 10) &= \theta_a (\eta = 120) + 0,827 \left[\theta_{gr} - 1 + \theta_{a_0} \right] \\ \Rightarrow \theta_a (\eta = 10) &= \theta_a (\eta = 120) + 0,827 \left[\theta_{a_0} - \theta_a (\eta = 120) \right]\end{aligned}$$

umgeformt ergibt das:

$$\frac{\theta_a (\eta = 10)}{\theta_{a_0}} = \frac{\theta_a (\eta = 120)}{\theta_{a_0}} [1 - 0,827] + 0,827$$

Einsetzen von [19] und [20] ergibt:

$$\frac{\frac{1}{R_p} \cdot \frac{1}{K}}{j_{corr} \Delta m} = \frac{j_{corr}^{SPK}}{j_{corr} \Delta m} \cdot 0,173 + 0,827 \quad [21]$$

Beispiel 1: Für das System: Stahl I in 70% Dioxan + 3% + 27% H

Zugehörige Werte aus Tabelle 8 eingesetzt in [21] ergibt:

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{6}{0,5} = 0,24 \cdot 0,173 + 0,827$$

$$\Rightarrow \frac{1}{K} = 0,0723 \text{ V}$$

$\frac{1}{K}$ eingesetzt in [20] ergibt:

$$\theta_a (\eta = 10 \text{ mV}) = 0,868 \cdot \theta_{a_0} \quad [20]$$

und in [19]:

$$\theta_a (\eta = 120 \text{ mV}) = 0,24 \cdot \theta_{a_0} \quad [19]$$

Angenommen: $\theta_{a_0} = 0,9$

$$\begin{matrix} [20a] \\ \Rightarrow \end{matrix} \quad \theta_a (\eta = 10 \text{ mV}) = 0,78$$

$$\begin{matrix} [19a] \\ \Rightarrow \end{matrix} \quad \theta_a (\eta = 120 \text{ mV}) = 0,216$$

Eingesetzt in [14] :

$$i_{\text{corr}}^{\Delta m} = \frac{j_{\text{corr}}^{\Delta m}}{\theta_{a_0}} = \frac{0,5}{0,9} = 0,55 \text{ mA/cm}^2$$

$$i_{\text{corr}}^{R_p} = \frac{j_{\text{corr}}^{R_p}}{\theta_a (\eta = 10 \text{ mV})} = \frac{6 \cdot 0,0723}{0,78} = 0,55 \text{ mA/cm}^2$$

$$i_{\text{corr}}^{\text{SPK}} = \frac{j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}}{\theta_a (\eta = 120 \text{ mV})} = \frac{0,12}{0,216} = 0,55 \text{ mA/cm}^2$$

Beispiel 2: Für das System: Stahl I in 70% Dioxan + 9% HCl
+ 21% H₂O

Werte aus Tabelle 8 eingesetzt in [21] ergibt:

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{44}{1,26} = \frac{1,17}{1,26} \cdot 0,173 + 0,827$$

$$\Rightarrow \frac{1}{K} = 0,028 \text{ V}$$

eingesetzt in [20] ergibt:

$$\theta_a (\eta = 10 \text{ mV}) = 0,98 \cdot \theta_{a_0} \quad [20b]$$

und aus [19] folgt:

$$\theta_a (\eta = 120 \text{ mV}) = 0,93 \cdot \theta_{a_0}$$

Angenommen: $\theta_a (\eta = 120 \text{ mV})$ gleich dem aus Beispiel 1

[19b]

$$\Rightarrow \theta_{a_0} = 0,232$$

[20b]

$$\Rightarrow \theta_a (\eta = 10 \text{ mV}) = 0,227$$

Eingesetzt in [14]:

$$i_{\text{corr}}^{\Delta m} = \frac{j_{\text{corr}}^{\Delta m}}{\theta_{a_0}} = \frac{1,26}{0,232} = 5,43 \text{ mA/cm}^2$$

$$i_{\text{corr}}^{R_p} = \frac{j_{\text{corr}}^{R_p}}{\theta_a (\eta = 10 \text{ mV})} = \frac{44 \cdot 0,028}{0,227} = 5,46 \text{ mA/cm}^2$$

$$i_{\text{corr}}^{\text{SPK}} = \frac{j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}}{\theta_a (\eta = 120 \text{ mV})} = \frac{1,17}{0,216} = 5,41 \text{ mA/cm}^2$$

5.4.2. Maximum und Minimum in den Kurven $j_{\text{corr}} = f(c_{\text{HCl}})$

In Abschnitt 5.2.3. wird die Annahme gemacht, daß eine Steigerung von i_+ zu einem anwachsenden Bedeckungsgrad θ_{FeCl_2} führt. i_+ wird seinerseits höher, wenn a_{H^+} bzw. a_{Cl^-} bzw. η steigen. Bei gleichbleibenden a_{H^+} , a_{Cl^-} und zunehmender Konzentration der undissoziierten HCl-Moleküle (c_{HCl}^0) liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite der solvatisierten Reaktionsprodukte $\text{FeCl}_6^{4-}_{\text{solv.}}$ und θ_{FeCl_2} ist somit kleiner.

Es soll gezeigt werden, daß der Verlauf der Kurve $j_{\text{corr}} = f(c_{\text{HCl}})$ sich mit diesen Annahmen erklären läßt.

In der nachfolgenden Skizze (Abb. 34) ist die Kurve in drei Bereiche aufgeteilt, für die gezeigt werden soll, daß:

Bereich		Einfluß auf j_{corr}	Gesamt- einfluß auf j_{corr}	Folgerung für i_{corr}
I	a_{H^+} , a_{Cl^-} steigen stark θ_a nimmt ab	erhöhend erniedrigend	} erhöhend	starker Anstieg
II	a_{H^+} , a_{Cl^-} sinken leicht θ_a nimmt leicht zu	erniedrigend erhöhend		
III	a_{H^+} , a_{Cl^-} sinken leicht c_{HCl}^0 steigt stark und damit nimmt θ_a stark zu	erniedrigend erhöhend	} erhöhend	Abnahme

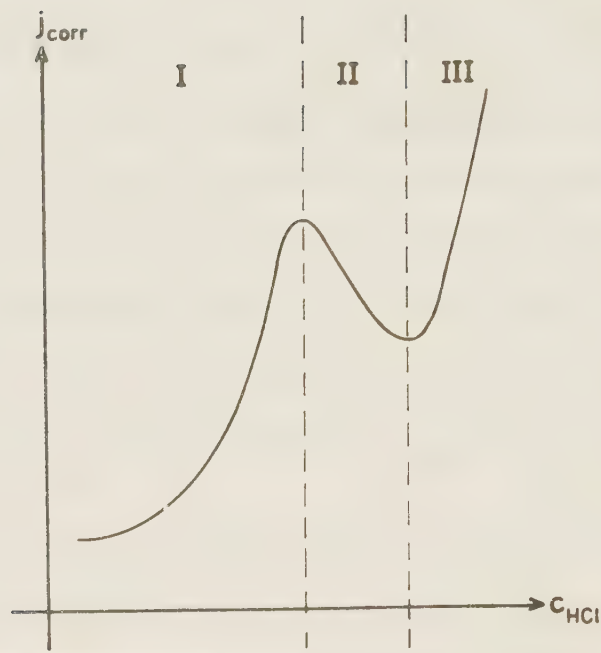


Abb. 34: Einteilung der Funktion $j_{\text{corr}} = f(c_{\text{HCl}})$ in 3 Bereiche mit verschiedenen Einflüssen

Um a_{H^+} und a_{Cl^-} berechnen zu können, muß der Dissoziationsgrad $\tilde{\alpha}$ von HCl im System bekannt sein. Dieser ist aber nur bis zu Konzentrationen $c_{\text{HCl}} = 0,05 \text{ m}$ bestimmt worden (59). Man kann aber annehmen, daß er dem Verlauf nach dem Dissoziationsgrad von HCl in Wasser ähnlich ist, d.h. $\tilde{\alpha} = \text{const}$ für $c_{\text{HCl}} < 10^{-4} \text{ m}$, leichte Abnahme von $\tilde{\alpha}$ bis $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ m}$ und starke Abnahme für $c_{\text{HCl}} > 0,1 \text{ m}$.

Deshalb soll hilfsweise der Dissoziationsgrad so ermittelt werden, als sei die gesamte vorhandene HCl-Menge im vorhandene Wasser gelöst. Man geht also von c_{HCl} , bezogen auf die gesamte Lösung, über auf c_{HCl}^* , bezogen auf 1000 g Wasser + HCl (Tabelle 7, Spalte 3). $\tilde{\alpha}$ läßt sich dann aus den Äquivalentleitfähigkeiten Λ_v der wäßrigen HCl-Lösungen berechnen. Λ_v wurde au

(60) entnommen und ist für die c_{HCl}^* -Werte in Tabelle 7, Spalte 4 aufgeführt.

$$\text{Mit } \tilde{\alpha} = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}} \quad \Lambda_{\infty} = \text{Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung} \\ = 380$$

$$\text{bekommt man } c_{\text{Cl}^-}^* = c_{\text{H}^+}^* = \tilde{\alpha} \cdot c_{\text{HCl}}^*$$

$\tilde{\alpha}$ und $c_{\text{Cl}^-}^*$ sind in Tabelle 7, Spalte 5 bzw. 6 aufgeführt. Die Konzentration der H^+ -Ionen wird auf die Gesamtlösung bezogen, da H^+ auch von Dioxan solvatisiert werden kann. c_{H^+} ist in Tabelle 7, Spalte 7 eingetragen. Die Konzentration c_{HCl}° der undissoziierten HCl-Moleküle (Tabelle 7, Spalte 8) erhält man dann aus

$$c_{\text{HCl}}^{\circ} = c_{\text{HCl}} - c_{\text{H}^+}$$

Bei der Berechnung der Werte von Tabelle 7 wurde berücksichtigt, daß die Lösungen - ausgenommen die 66% Dioxanlösungen - bei bestimmten Konzentrationen in zwei flüssige Phasen zerfallen (vgl. Abb. 1). Die Werte gelten für die umhüllende Phase.

Für alle untersuchten zweiphasigen Lösungen, bis auf die 90%ige Dioxanlösungen mit 1% HCl ist die protische, wasserreichere Phase die umhüllende. Nach Eucken (61) ist in Emulsionen diejenige Phase die umhüllende, die mehr als 74% des Lösungsvolumens einnimmt, wenn alle Tröpfchen die gleiche Größe haben. Bei der erwähnten 90%igen Dioxanlösung nimmt die aprotische Phase 92% des Volumens ein, wie man aus Abb. 1 entnehmen kann, und ist deshalb die zusammenhängende Phase.

Welche Auswirkung dies auf die Messungen hat, soll in Abschnitt 5.4.4. behandelt werden.

Die Werte $c_{\text{Cl}^-}^*$, c_{H^+} und c_{HCl}^o aus Tabelle 7 sind für einige Dioxankonzentrationen in Abb. 35 gegen c_{HCl} aufgetragen. Die zugehörigen Aktivitäten müßten den gleichen Verlauf haben da in konzentrierten Lösungen die Aktivitätskoeffizienten nach einem Minimum wieder ansteigen.

In Abb. 35 ist gezeigt, wie der Verlauf von $c_{\text{Cl}^-}^*$, c_{H^+} und c_{HCl}^o wäre, wenn keine Phasentrennung erfolgte (gestrichelte Kurve). Bei Phasentrennung treten höhere Werte auf - besonders auffallend ist dieser Effekt für c_{H^+} . Dies bewirkt, daß bei Phasentrennung $\frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial c_{\text{HCl}}}$ größer ist als ohne Phasentrennung und führt zum Auftreten eines Maximums im Kurvenverlauf von $j_{\text{corr}} = f(c_{\text{HCl}})$.

Entsprechend Abb. 35 erreichen c_{H^+} und $c_{\text{Cl}^-}^*$ ein Maximum bei $c_{\text{HCl}} \approx 7\%$ (bei 70% Dioxanlösungen). Danach nehmen beide wieder ab. Folglich müssen auch j_+ und j_{corr} abnehmen. Dieser Tendenz wird aber dadurch begegnet, daß sich θ_a wegen Abnahme von c_{H^+} und $c_{\text{Cl}^-}^*$ und Zunahme von c_{HCl}^o vergrößert. Dies äußert sich in einer der Abnahme nachfolgenden Zunahme - entsprechend Abb. 12, 13, 18, 26.

Bei den 66%igen Dioxanlösungen sind keine Maxima und Minima in der $j_{\text{corr}} = f(c_{\text{HCl}})$ -Kurve (vgl. Abb. 12) zu finden, da sich diese Lösung nicht in zwei Phasen trennt und damit

$\frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial c_{\text{HCl}}}$ nicht sehr groß ist.

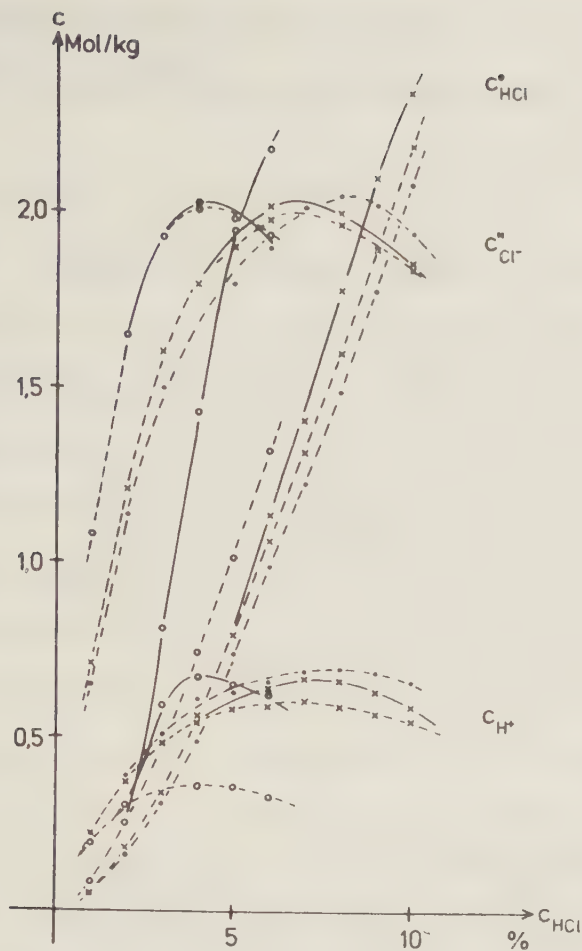


Abb. 35: Konzentration der die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflussenden Stoffe c_{H^+} , $c_{Cl^-}^*$ und c_{HCl}^o von Tabelle 7 in Abhängigkeit von der HCl-Gesamtkonzentration der Lösung bei verschiedenen Dioxangehalten im Zustand der Einphasigkeit (gestrichelte Kurve) und im Zustand der Zweiphasigkeit (Verzweigung der Kurven: durchgezogene Kurve - mit Werten für die umhüllende Phase und gestrichelte Kurve - mit Werten für eine hypothetische einphasige Lösung)

- 66% Dioxan
- x 70% Dioxan
- o 82% Dioxan

Die gegenläufigen Tendenzen zur Verkleinerung und Vergrößerung von θ_a schließen sich dann kontinuierlich aneinander an.

Dieser und der in einem späteren Abschnitt 5.4.4. behandelte Effekt bei hohen Dioxananteilen sind im Grunde die einzigen, die mit der Phasentrennung in Zusammenhang gebracht werden können. Das heißt also, daß in dem untersuchten System das Auftreten der Phasentrennung zu keiner wesentlichen Änderung im Korrosionsverhalten führt, sondern nur zur Verstärkung einer ohnehin vorhandenen Tendenz.

5.4.3. Zunahme von j_+ bei $\eta = \text{const}$ und $c_{\text{HCl}} = 1,1 \text{ m}$
(4%ige HCl-Lösung) mit steigendem Dioxangehalt (Abb. 2)

Eine Erklärung für das Verhalten von j_+ in Abb. 24 kann mit Hilfe der Ausführungen von Abschnitt 5.4.2. gegeben werden. Bei konstantem c_{HCl} und steigendem Dioxangehalt nehmen nämlich nach Abb. 35 c_{H^+} und $c_{\text{Cl}^-}^*$ und damit a_{H^+} und a_{Cl^-} zu. Bei der 66%igen Dioxanlösung liegt die H^+ -Konzentration zwar höher als bei der 70%igen Dioxanlösung, die Cl^- - und HCl -Werte liegen jedoch darunter. Daraus ergibt sich eine etwa gleichgroße anodische Stromstärke.

5.4.4. Stromstärke-Potential-Kurven in Lösungen mit 90% Dioxangehalt

Die Erklärung erfolgt ebenfalls mit Hilfe der Ausführungen von Abschnitt 5.4.2.

Da die Desorption von FeCl_2 langsam vor sich geht (vergl. Abschnitt 5.2.3.) und die Abbaugeschwindigkeit von θ_{FeCl_2} von der Konzentration der undissoziierten HCl -Moleküle abhängt, ist in der 90%igen Dioxanlösung mit 0,5% HCl wegen der gleichzeitig hohen $c_{\text{Cl}^-}^*$ -Konzentration die Elektrode weitgehend von FeCl_2 bedeckt. Nur ein kleiner Bruchteil der Elektrodenoberfläche steht noch für die Durchtrittsreaktion zur Verfügung. Bei der Lösung mit 1% HCl ist auch dieser Bruchteil nicht mehr vorhanden, da wegen Phasentrennung der Lösung die aprotische Phase die umhüllende ist und die Metalloberfläche belegt. Für diese Phase ist c_{HCl}^0 noch kleiner als in der 0,5%igen HCl -Lösung, $c_{\text{Cl}^-}^*$ aber ist konstant geblieben. Die Bedeckung mit FeCl_2 ist somit nach kürzester Zeit vollständig, so daß nur noch der ohmsche Widerstand der Adsorptionsschicht gemessen werden kann, was durch die nichtlogarithmische Darstellung der SPK (Abb. 36) bestätigt wird.

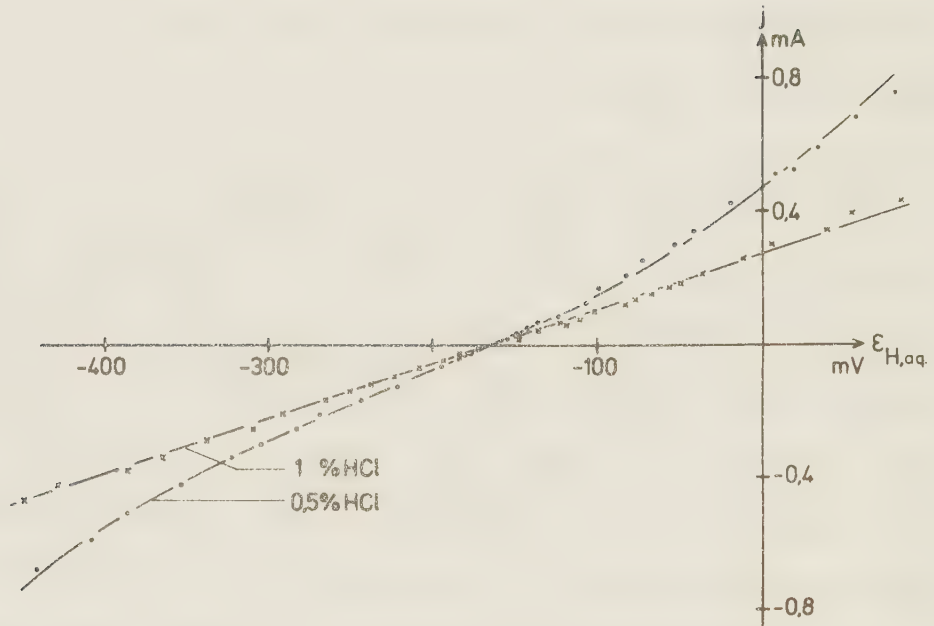


Abb. 36: Strom-Spannungs-Kurven von Stahl I in 90%-Dioxan-Lösungen und der angegebenen HCl-Konzentration
- in nichtlogarithmischer Darstellung.

5.4.5. Einfluß der zur Lösung zugegebenen Salze
 $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bzw. LiCl

Das in die Lösung zusätzlich eingebrachte Eisen-II-Chlorid beansprucht, damit es nicht ausfällt, einen Teil der undissoziierten HCl -Moleküle. Diese stehen somit nicht mehr für den Desorptionsschritt der Eisenauflösungsreaktion zur Verfügung. θ_{FeCl_2} und ebenfalls j_+ , j_{corr} und auch j_- sind somit größer (denn zwischen jeder neuen Einstellung des Stromes wird zum Korrosionspotential zurückgeschaltet, so daß für jeden kathodischen Stromwert noch eine Bedeckung mit FeCl_2 - und zwar $\theta_{\text{FeCl}_{20}}$ - vorhanden ist) - vgl. Abb. 28.

Der Einfluß von LiCl ist von anderer Art. LiCl benötigt nämlich H_2O zum Lösen, und zwar in viel stärkerem Maße als HCl (Je Ion bindet das Li^+ 6 H_2O -Moleküle (62)). Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht für HCl stärker auf die Seite der undissoziierten HCl -Moleküle. Bei Zugabe von LiCl zur Lösung mit 70% Dioxan und 7% HCl wird der Bereich II von Abb. 34 überbrückt und es kommt zum Weiteranstieg von j_{corr} , j_+ und j_- entsprechend Abb. 23.

5.4.6. Auftragung von $1/R_p$ gegen $j_{\text{corr}}^{\Delta m}$ bzw. $j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$ (Abb.31)

Weder die eine, noch die andere Auftragung ist zulässig, da

$$\frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} \neq 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} \neq 0 \quad (\text{vgl. Abschnitt 5.2.3.}).$$

Aus diesem Grund gilt nicht $\frac{1}{R_p}/A = \text{const} \cdot i_{\text{corr}}$, sondern:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{\theta_a(\eta = 10 \text{ mV})}{\theta_a(\eta = 0)} \cdot \left(\frac{\beta_+ + \beta_-}{\beta_+ \cdot \beta_-} + \frac{1}{\theta_a} \cdot \frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} + \frac{1}{\theta_c} \cdot \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} \right) \cdot j_{\text{corr}}^{\Delta}$$

und

$$\frac{1}{R_p} = \frac{\theta_a(\eta = 10 \text{ mV})}{\theta_a(\eta = 120 \text{ mV})} \cdot \left(\frac{\beta_+ + \beta_-}{\beta_+ \cdot \beta_-} + \frac{1}{\theta_a} \cdot \frac{\partial \theta_a}{\partial \eta} + \frac{1}{\theta_c} \cdot \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} \right) \cdot j_{\text{corr}}^{\text{S}}$$

wobei die beiden Faktoren von j_{corr} für jedes c_{HCl} einen anderen Wert haben, der jedoch unbekannt ist.

5.5. Fehlerbetrachtung

Die bei den Messungen erhaltenen Abweichungen können eine systematische Fehlerursache oder eine zufällige Fehlerursache haben. Bei Korrosionsuntersuchungen gibt es wegen der komplexen Zusammenhänge eine Anzahl systematischer Fehlermöglichkeiten, die durch sorgfältiges Arbeiten und Einhalten von gleichen Meßbedingungen im allgemeinen weitgehendst vermeidbar sind. Die zufälligen Fehler sind unvermeidlich und sind mehr oder weniger stark von subjektiven Einflüssen seitens des Beobachters abhängig (Auswertungsmethoden, Ablesungenauigkeit). Um diesen Fehler zu verkleinern, werden möglichst viele Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt und die Ergebnisse statistisch ausgewertet. Auf solches Vorgehen wurde in dieser Arbeit verzichtet, da ein wichtiger systematischer Fehler nicht vermieden werden konnte, zu dessen Abschätzung eine sehr große Zahl von Messungen erforderlich wäre, die durchzuführen aus Zeitgründen nicht möglich war - gemeint ist die Beschaffenheit der Metalloberfläche. Aus Gründen der Praxisbezogenheit sollte unlegierter Stahl untersucht werden. Diese Art von Stahl zeichnet sich aber durch eine uneinheitliche Oberfläche aus. Es genügt also nicht, die Elektroden und Proben aus einem Stahl der gleichen Charge herzustellen, denn sogar auf ein und derselben Probe findet man Bereiche mit etwas größerer und etwas kleinerer Anzahl von Perlitausscheidungen (vgl. Abb. 2 und 3). Je kleiner aber das Verhältnis von Zementitfläche zur Ferritfläche ist (und es ist klein), desto stärker reagiert die Auflösungsgeschwindigkeit auf eine Änderung dieses Verhältnisses (63), denn Zementit wirkt als Lokalkathode (26).

Möglicherweise ist der gefundene "Flächeneffekt" (vgl. Abschnitt 3.3.) darauf zurückzuführen, daß zufällig, bei Verkürzung der Probe, die Metalloberfläche ein kleineres Verhältnis von Zementitfläche zu Ferritfläche und damit eine kleinere Auflösungsgeschwindigkeit aufwies. Auch die bei SPK-Messungen mit der kleineren Elektrode ($F_L = 0,8 \text{ cm}^2$) gemessenen kleineren normierten Stromstärken im Vergleich mit denen, gemessen mit der größeren Elektrode ($F_L = 1,2 \text{ cm}^2$) - vgl. Abb. 27 und Tabelle 3 - lassen sich so erklären.

Die übrigen systematischen Fehler - Unmöglichkeit einer identischen Vorbehandlung der Metalloberfläche, unbekannter Rauigkeitsfaktor, Verunreinigungen der Lösung, Sauerstoffrestgehalt der Lösung - sind im Vergleich zum Fehler der Inhomogenität der Oberfläche von geringerem Einfluß.

Zu den zufälligen Fehlern gehören Fehler durch ungenaue Temperaturregelung durch den Thermostaten, durch Schwankungen der Rührgeschwindigkeit (der allerdings vernachlässigbar ist - vgl. Abschnitt 4), durch ungenau eingestellte bzw. abgelesene Werte, vor allem aber der Fehler aufgrund von Ungenauigkeiten der Lösungszusammensetzung. Dieser ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Büretten mit den Lösungskomponenten mehrmals gefüllt und entleert werden mußten. Der ganze Vorgang sollte möglichst schnell abgewickelt werden, da die Elektroden bzw. die Proben sich bereits im Reaktionsgefäß befanden - entweder in Meßstellung oder im Dampfphasenraum, wo sie bereits von kondensierten Tröpfchen bedeckt waren.

Neben dem Lösungseinstellfehler und dem Bürettenfehler kam wegen der notwendigen hohen Arbeitsgeschwindigkeit ein zusätzlicher Fehler durch ungleiche Auslaufgeschwindigkeit der Lösungskomponenten aus der Bürette hinzu. Der Gesamtfehler kann bei Messungen mit der gleichen Elektrode bzw. Probe mit $< 30\%$ angenommen werden, bei kleineren HCl-Gehalten der Lösung sogar noch geringer. Dies steht in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung, daß nicht-transportbestimmte Korrosionsreaktionen Gesamtfehler $< 20\%$ nur selten aufweisen.

6. Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens von unlegiertem Stahl in ein- und zweiphasigen Systemen wurde das Gemisch Dioxan-HCl-H₂O verwendet. Die Korrosionsgeschwindigkeit wurde auf drei verschiedene Arten untersucht:

- a) mit Hilfe von Massenverlustmessungen, d.h. Messungen am Ruhepotential,
- b) mit Hilfe von Polarisationswiderstandsmessungen, d.h. Messungen bei kleiner Polarisation der Elektroden und
- c) mit Hilfe von Messungen der Stromspannungskurve (SPK), d.h. Extrapolation von Stromstärken im Tafelbereich der SPK.

Mit Hilfe jeder Methode wurden einige Meßreihen aufgenommen, wobei innerhalb einer Meßreihe der Gewichtsanteil an Dioxan konstant gehalten ($c_{\text{Diox}} = 66\%, 70\%, 75\%, 82\%, 90\%$) und der Gewichtsanteil an HCl verändert ($c_{\text{HCl}} = 1, \dots 11\%$) wurde. Auf diese Weise wurde der Übergang vom homogenen zum heterogenen Lösungszustand erfaßt.

Die Versuche wurden durchgeführt mit einer speziell konstruierten Apparatur, die das Arbeiten unter Sauerstoffausschluß erlaubte. Für die elektrochemischen Messungen wurde eine, hinsichtlich der Stromlinienverteilung und Strömungsverhältnisse günstige Elektrodenanordnung entwickelt.

Aus den Messungen ergibt sich:

1. Die Korrosionsstromstärke sinkt bei den verschiedenen Meßmethoden in der Reihenfolge $j_{\text{corr}}^{\Delta m} > j_{\text{corr}}^{\text{Rp}} > j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$

2. Die Korrosionsstromstärke bei gleichem eingegebenen Gewichtsanteil an HCl steigt mit steigendem Dioxananteil,
3. Die Korrosionsstromstärke und die anodische und kathodische Summenstromstärke wachsen bei gleichbleibendem Dioxananteil mit wachsendem Gewichtsanteil an HCl (im wesentlichen)
4. Bei höherem HCl-Anteil der Gesamtlösung besitzen die beiden Tafelgeraden keinen gemeinsamen Schnittpunkt am Ruhepotential,
5. Die anodische Tafelneigung liegt zwischen 80 mV und 120 mV,
6. Die kathodische Tafelneigung liegt zwischen 120 mV und 170 mV,
7. Die Neigung der kathodischen Tafelgeraden und der mit ihrer Hilfe zum Ruhepotential extrapolierte $j_{\text{corr}}^{\text{SPK}}$ -Wert hängt davon ab, ob kurz vorher die Elektrode anodisch polarisiert worden ist oder nicht,
8. Die SPK in der Meßreihe mit 90% Dioxan weist im Unterschied zu den übrigen Meßreihen einen starken ohmschen Anteil auf.

Die Deutung der Meßergebnisse stützt sich auf folgende Annahmen:

1. Für die Korrosionsgeschwindigkeit des Stahls ist die Zusammensetzung der umhüllenden, d.h. der dispergierenden Phase (wasserreiche Phase in allen Meßreihen, bis auf die 90%-Dioxan-Meßreihe) des Zweiphasensystems ausschlaggebend.
2. Die für die anodische und kathodische Reaktion zur Verfügung stehende Metalloberfläche ist nicht gleich der geometrischen Oberfläche und ihre Größe ist außerdem potentialabhängig (d.h. die wahren Korrosionsstromdichten sind bei allen Meßmethoden gleich, die zur Verfügung stehenden Metalloberflächen jedoch unterschiedlich).

3. Bei kathodischer Polarisierung wird die Oberfläche durch adsorbiertes Dioxan und noch nicht rekombinierenden atomaren Wasserstoff blockiert. Bei anodischen Polarisierungen wird die Metalloberfläche durch das Reaktionsprodukt FeCl_2 blockiert.
4. Die Adsorption von Dioxan ist auch bei dioxanfreier Oberfläche sehr langsam (Größenordnung von Minuten).

Mit diesen Annahmen erscheinen folgende Mechanismen der kathodischen Wasserstoffentwicklung und anodischen Eisenauflösung als möglich:

1. Für die kathodische Wasserstoffentwicklung wird der Volmer-Tafel-Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmender Volmer-Reaktion und der nicht im Gleichgewicht befindlichen Tafelreaktion mit potentialabhängiger Größe der blockierten Oberfläche durch H und Dioxan angenommen.
2. Für die anodische Eisenauflösung wird der von Lorenz et al. (41) vorgeschlagene Mechanismus mit positiver Reaktionsordnung für H^+ und Cl^- und einer Tafelneigung von $b_+ = 118 \text{ mV}$ angenommen. Hinsichtlich der dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nachfolgenden Schritte wird dieser Mechanismus insofern erweitert, als das schwerlösliche Reaktionsprodukt FeCl_2 für die potentialabhängige Blockierung der Metalloberfläche verantwortlich gemacht wird.

Das Auftreten der Phasentrennung in der Lösung führt nicht zu einer wesentlichen Änderung im Korrosionsverhalten, sondern nur zur Verstärkung einer ohnehin vorhandenen Tendenz. Die in der Auftragung j_{corr} über c_{HCl} erscheinenden Maxima und Minima werden anhand von Dissoziationsgrad, Aktivitätskoeffizient und Solvation von H^+ und Cl^- diskutiert.

Die beiden verwendeten Stahlsorten zeigen keinen wesentlichen Unterschied im Korrosionsverhalten.

7. Zusammenstellung der verwendeten Symbole

A	auf Eins normierte Metalloberfläche
a_i	Aktivität des Stoffes S_i
$b_{a,k}$	experimentell bestimmte Neigung der anodischen (a) bzw. der kathodischen (k) Tafelgeraden im System des dekadischen Logarithmus
$b_{Me} = b_+$	theoretische Neigung der Tafelgeraden der anodischen Metallauflösung im System des dekadischen Logarithmus
$b_H = b_-$	theoretische Neigung der Tafelgeraden der kathodischen Wasserstoffentwicklung im System des dekadischen Logarithmus
c_i	Konzentration des Stoffes S_i (Gew.% bzw. Mol/kg)
c_i^*	Konzentration des Stoffes S_i unter Vernachlässigung des Dioxans
$c_{i,p}$	Konzentration des Stoffes S_i in der dispergierenden Phase
$c_{i,p}^*$	Konzentration des Stoffes S_i in der dispergierenden Phase unter Vernachlässigung des Dioxans
$c_{i,p}^o$	Konzentration der undissoziierten Moleküle des Stoffes S_i in der dispergierenden Phase
D	Dioxan
$\vec{E}$	lokales elektrisches Feld am Ort eines Moleküls

F	Faradaykonstante
F1	geometrische Metalloberfläche
i	Stromdichte
i_s	mittlere Gesamtstromdichte
$i_s^a = i_+$	anodische Gesamtstromdichte
$i_s^c = i_-$	kathodische Gesamtstromdichte
$i_{a,c}$	anodische (a) bzw. kathodische (c) Teilstromdichte
$i_{\pm j}$	Stromdichte der anodischen (+) bzw. kathodischen (-) Reaktion j
i_s^*	arithmetischer Mittelwert aus i_s^a und i_s^c bei betragsmäßig gleichgroßer anodischer bzw. kathodischer Polarisation
i_{corr}	Korrosionsstromdichte
$i_{corr}^{\Delta m}$	$= j_{corr}^{\Delta m} / \theta_a (\eta = 0)$
$i_{corr}^{R_p}$	$= j_{corr}^{R_p} / \theta_a (\eta = 10 \text{ mV})$
i_{corr}^{SPK}	$= j_{corr}^{SPK} / \theta_a (\eta = 120 \text{ mV})$
J	am Meßgerät abgelesene oder eingestellte Stromstärke
J_{max}	maximale eingestellte Stromstärke
j	Stromstärke bei einer geometrischen Fläche von 1 cm^2 $j = J (\text{mA}) / F1 (\text{cm}^2) \cdot 1 \text{ cm}^2$
j_s	Summenstromstärke bei einer geometrischen Fläche von 1 cm^2

$j_{a,c}$	anodische (a) bzw. kathodische (c) Teilstromstärke bei einer geometrischen Fläche von 1 cm^2
$j_{\pm}$	anodische (+) bzw. kathodische (-) Gesamtstromstärke bei einer geometrischen Fläche von 1 cm^2
j_{corr}	Korrosionsstromstärke bei einer geometrischen Fläche von 1 cm^2
Δm j_{corr}	Korrosionsstromstärke bei einer geometrischen Fläche der Probe von 1 cm^2 , ermittelt aus Massenverlustmessungen
R_p j_{corr}	Korrosionsstromstärke bei einer geometrischen Fläche der Elektrode von 1 cm^2 , ermittelt aus Polarisationswiderstandsmessungen
R_p'' j_{corr}	$= \frac{\beta_+ \cdot \beta_-}{\beta_+ + \beta_-} \cdot \frac{1}{R_p}$
SPK j_{corr}	Korrosionsstromstärke bei einer geometrischen Fläche der Elektrode von 1 cm^2 , ermittelt aus Stromspannungsmessungen
K	Proportionalitätsfaktor zwischen $1/R_p$ und j_{corr}
K'	experimentell ermittelter Proportionalitätsfaktor zwischen $1/R_p$ und j_{corr} bei verschiedenen Wertepaarkombinationen
$k_{\pm i}$	Geschwindigkeitskonstante der anodischen (+) bzw. der kathodischen (-) Reaktion i
l, b, h	Länge, Breite, Höhe
m	molal (= Mol/kg) Konzentrationsmaß
$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{HCl}}$	Molverhältnis von H_2O und HCl in der dispergierenden Phase

$\vec{m}_i$	Dipolmoment des Stoffes S_i
$\vec{m}_{ind}$	induziertes Dipolmoment
n	normal, Konzentrationsmaß
$n_{\pm,i}$	elektrochemische Reaktionsordnung des Stoffes S_i für die anodische (+) bzw. die kathodische (-) Reaktion
R	allgemeine Gaskonstante
R_p	Polarisationswiderstand
$\overline{R_p}$	zeitlicher Mittelwert von R_p
$\Delta S_{verd.}$	Trouton-Konstante
t	Zeit
T	Temperatur
α_i	Durchtrittsfaktor der Reaktion i
α'_i	Polarisierbarkeit des Stoffes S_i
$\tilde{\alpha}$	Dissoziationsgrad von HCl in der dispergierenden Phase
$\beta_H = \beta_-$	theoretische Neigung der Tafelgeraden der kathodi- schen Wasserstoffentwicklung im System des natür- lichen Logarithmus
$\beta_{Me} = \beta_+$	theoretische Neigung der Tafelgeraden der anodischen Metallauflösung im System des natürlichen Logarithmu
γ_i	chemischer "Durchtrittsfaktor" der Reaktion i
ϵ'	Dielektrizitätskonstante

ε	Potential
$\varepsilon_{H,aq.}$	Elektrodenpotential, bezogen auf die wäßrige Wasserstoffelektrode
ε_D	Diffusionspotential
$\varepsilon_R = \varepsilon_o$	Korrosionspotential
η	Polarisationsspannung (= $\varepsilon - \varepsilon_R$)
$\eta_{a,c}$	anodische (a) bzw. kathodische (c) Polarisationsspannung
$\dot{\eta}$	Potentialänderungsgeschwindigkeit
θ	Bedeckungsgrad der Metalloberfläche mit $Fe(Cl)_{ads}$
$\theta_{a,c}$	unblockierter, für die anodische (a) bzw. die kathodische (c) Reaktion zur Verfügung stehender Metallflächenanteil
$\theta_{a,c}(\eta)$	unblockierter, für die anodische (a) bzw. die kathodische (c) Reaktion zur Verfügung stehender Metallflächenanteil bei einer Polarisation der Elektrode mit η
θ_i	Metallflächenanteil, blockiert durch den Stoff S_i (Diox = Dioxan; H = noch nicht rekombinierte Wasserstoffatome; aR = Zwischenprodukte der anodischen Reaktion; $FeCl_2$ = Reaktionsprodukt der anodischen Reaktion)
$\theta_i(\eta)$	= θ_i bei einer Polarisation der Elektrode mit η
θ_{i0}	= θ_i ($\eta = 0$)
θ_{gr}	= θ_{FeCl_2} ($\eta \rightarrow +\infty$)

$$\lambda = 1/\beta_{\pm}$$

Λ_v Äquivalentleitfähigkeit einer wäßrigen HCl-Lösung
mit $c_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl},p}^*$

σ spezifischer Widerstand der Lösung

τ Zeitkonstante für den Abbau des ohmschen Spannungs-
abfalls bei Stromunterbrechung

φ arithmetischer Mittelwert aus η_a und η_c
bei gleicher Summenstromstärke.

AE Arbeitselektrode

BE Bezugselektrode

GE Gegenelektrode

SPK Strom-Spannungs-Kurve

8. Literaturverzeichnis

- (1) K. Schwabe, "Säurekorrosion der Metalle in wasserfreien Lösungsmitteln", Verlag Technik, Berlin 1952
- (2) A. Bukowiecki, Metall 13 (1959) 536
- (3) W. Schmidt, Zashchita Metall. (Metallschutz, russ.)
5 (1969) 608
- (4) J.J. Demo, Chem. Eng. World 7 (1972) 115
- (5) E. Heitz, "Corrosion of Metals in Organic Solvents", Adv.
Corr. Science a. Technol., Vol.4, Plenum Press,
1974
- (6) E. Heitz, Oberfläche-Surface, 15 (1974) 331
- (7) P. Schläpfer, A. Bukowiecki, Schweiz. Arch. angew. Wiss.
Techn. 14 (1948) 257
- (8) A. Bukowiecki, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 23
(1957) 97
- (9) E. Heitz, Werkst. u. Korr. 21 (1970) 360
- (10) E. Heitz, M. Hukovic, K.H. Maier, Werkst. u. Korr.
21 (1970) 457
- (11) R. Sängewald, A. Weißberger, Phys. Zeitschr. 30 (1929) 268
- (12) R.D. Stallard, E.S. Amis, J. Amer.chem. Soc. 74 (1952) 1781
- (13) G. Åkerlöf, O.A. Short, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1241
- (14) W.J. Moore, D.O. Hummel, "Physikalische Chemie",
de Gruyter, Berlin, 1973
- (15) J.R. Goates, R.J. Sullivan, J. Physic. Chem. 62 (1958) 188
- (16) A.E. Makoveckij, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.)
40 (1908) 752
- (17) W. Herz, E. Lorentz, Zeitschr.f. Phys. Chemie [A], 140
(1929) 406
- (18) A.W. Francis, "Liquid-Liquid-Equilibrium", Interscience
Publishers, New York, 1963

- (19) R.A. Robinson, R.C. Selkirk, J. Chem. Soc. (1948) 1460
- (20) W.T. Grubb, R.C. Osthoff, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 210
- (21) R.A. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 6125
- (22) F. Becker, II. Lehrstuhl f. Phys. Chemie an der
J.W.v.G.-Univ. in Frankfurt/Main, priv. Mit-
teilung
- (23) E. Müller, "Flüssig-Flüssig-Extraktion", Ullmanns Ency-
klopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie
Weinheim, 1972, 4. Aufl., Bd. 2
- (24) L. Alders, "Liquid-Liquid-Extraction", Elsevier, Amsterdam
1955
- (25) Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl.,
Bd. 6, S. 8, Urban & Schwarzenberg, München,
1955
- (26) Verein Deutscher Eisenhüttenleute, "Prüfung und Untersu-
chung der Korrosionsbeständigkeit von Stählen
Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, 1973
- (27) K.J. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer, Berlin
1961
- (28) H. Kaesche, "Die Korrosion der Metalle", Springer, Berlin
1966
- (29) J.O. M. Bockris, A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry",
Plenum Press, New York, 1970
- (30) E. Heitz, W. Schwenk, Werkst. u. Korr. 27 (1976) 241
- (31) M. Stern, A.L. Geary, J. electrochem. Soc. 104 (1957) 56
- (32) E. Heitz, Werkst. u. Korr. 19 (1968) 773
- (33) C. Wagner, W. Traud, Z. Electrochem. 44 (1938) 391
- (34) K.B. Oldham, F. Mansfeld, Corr. Sci. 13 (1973) 813
- (35) J. Heitbaum, W. Vielstich, Angew. Chem. 86 (1974) 756
- (36) E. Müller, M. Soller, Z. Elektrochemie 11 (1905) 863

- (37) K. Schwabe, H. Geisler, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 147
- (38) G. Geffcken, *Z. Ph. Chem.* 49 (1904) 257
- (39) W.J. Lorenz, H. Meyer, E. Schmitt, *Z. Instr.* 74 (1966) 56
- (40) W.J. Lorenz, *Habilitationsschrift*, Karlsruhe
- (41) J.O'M. Bockris, D. Drazic, H.R. Despic, *Electrochimica Acta* 4 (1961) 325
- (42) J.O'M. Bockris, D. Drazic, *Electrochimica Acta* 7 (1962) 293
- (43) K.E. Heusler, *Z. Elektrochemie* 62 (1958) 582
- (44) K.E. Heusler, *Ber. Bunsenges. phys. Chemie* 66 (1962) 177
- (45) D. Feakins, D.J. Turner, *J. Chem. Soc.* (1965) 4986
- (46) D. Feakins, "Ionic Solvation in Mixed Aqueous Solvents" in F. Franks "Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents", Heinemann Educational Books Ltd., London, 1967
- (47) E. Grunwald, G. Baughman, G. Kohnstam, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5801
- (48) W.J. Lorenz, *Corrosion Sci.* 5 (1965) 121
- (49) N.A. Darwish, F. Hilbert, W.J. Lorenz, H. Rosswag, *Electrochimica Acta* 18 (1973) 421
- (50) E. Gileadi, "The Behaviour of Intermediates in Electrochemical Catalysis"; in "Modern Aspects of Electrochemistry" Bd. 3, S. 381 ff, Butterworths, London, 1964
- (51) A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel, H. Takenouti, *Proceedings of the 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors* (Bd.III, S. 517) Ferrara, 1975
- (52) D.A. Pascale, *Doktorarbeit*, Univ. of Delaware, 1958
- (53) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Berlin, 8. Aufl., Bd. 59 (Fe) B, S. 213

- (54) G. Kortüm, "Lehrbuch der Elektrochemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- (55) P. Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetics", J. Wiley, New York, 1965
- (56) G.A. Tedoradse, Ju.A. Jusbekov, Ju.M. Sokolov, R.A. Arakeljan, Elektrochemie (russ.) 10 (1974) 905
- (57) R.A. Arakeljan, G.A. Tedoradse, W.I. Tatarinowa, A.P. Kelejan, Elektrochemie (russ.) 10 (1974) 149
- (58) A.N. Frumkin, B.B. Damaskin, "Modern Aspects in Electrochemistry", Bd. 3, Butterworths, London, 1964
- (59) K. Schwabe, W. Schwenke, Z. Elektrochemie 63 (1959) 441
- (60) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. Hw 2, Springer, Berlin 1923
- (61) A. Eucken, "Der Chemie-Ingenieur", Bd. I, 4; S. 277, Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H., Leipzig, 1934
- (62) B.E. Conway, "Electrochemical Data", Elsevier, Amsterdam 1952
- (63) F. Mansfeld, Corrosion-NACE 27 (1971) 436

Lebenslauf

Tatiana Czepurnyi, geb. Mozgovoy

17.8.1946 in Kassel geboren

Eltern: Semen Mozgovoy aus Barnaoul, Rußland
 Elizaveta Mozgovoy, geb. Silaeff
 aus Kowno, Litauen

1947 - 1951 wohnhaft in Belgien

1951 Rückkehr in die BRD

seit 1952 wohnhaft in Frankfurt am Main

1953 - 1957 Volksschule in Frankfurt am Main

1957 - 1966 Gymnasium in Frankfurt am Main
 mit Abitur im naturwissenschaftlichen
 Zweig

1966 - 1974 Immatrikuliert an der
 Johann Wolfgang Goethe - Universität
 in Frankfurt am Main
 mit Hauptfach Physik

1968 Vordiplom

1971 Diplom in Kernphysik

seit 1.9.1971 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im
 Dechema-Institut, Frankfurt am Main
 Anfertigung der Dissertation

seit 7.9.1971 verheiratet mit Juriј Czepurnyi aus
 Bad Hersfeld

Meine akademischen Lehrer waren:

R. Bass, H. Bilz, E. Brauer, H. Dänzer,
A. Doiwa, B. Fischer, P. Fulde, E. Heitz,
K.-H. König, G. Köthe, R. Kultze, W. Martienssen,
H. Müser, W. Pohlitz, H.-J. Queisser, P. Royen,
E. Schopper, F. Stummel, G. Süßmann

MAINE PRESIDENTIAL ELECTORS

1. George W. Miller, 2. Stephen W. Foster,
3. John S. Vinton, 4. George W. Foster,
5. W. B. Smith, 6. John S. Vinton, 7. W. B. Smith,
8. W. B. Smith, 9. John S. Vinton, 10. W. B. Smith,
11. W. B. Smith, 12. John S. Vinton, 13. W. B. Smith,
14. W. B. Smith, 15. John S. Vinton, 16. W. B. Smith,
17. W. B. Smith, 18. John S. Vinton, 19. W. B. Smith,
20. W. B. Smith, 21. John S. Vinton, 22. W. B. Smith,
23. W. B. Smith, 24. John S. Vinton, 25. W. B. Smith,
26. W. B. Smith, 27. John S. Vinton, 28. W. B. Smith,
29. W. B. Smith, 30. John S. Vinton, 31. W. B. Smith,
32. W. B. Smith, 33. John S. Vinton, 34. W. B. Smith,
35. W. B. Smith, 36. John S. Vinton, 37. W. B. Smith,
38. W. B. Smith, 39. John S. Vinton, 40. W. B. Smith,
41. W. B. Smith, 42. John S. Vinton, 43. W. B. Smith,
44. W. B. Smith, 45. John S. Vinton, 46. W. B. Smith,
47. W. B. Smith, 48. John S. Vinton, 49. W. B. Smith,
50. W. B. Smith, 51. John S. Vinton, 52. W. B. Smith,
53. W. B. Smith, 54. John S. Vinton, 55. W. B. Smith,
56. W. B. Smith, 57. John S. Vinton, 58. W. B. Smith,
59. W. B. Smith, 60. John S. Vinton, 61. W. B. Smith,
62. W. B. Smith, 63. John S. Vinton, 64. W. B. Smith,
65. W. B. Smith, 66. John S. Vinton, 67. W. B. Smith,
68. W. B. Smith, 69. John S. Vinton, 70. W. B. Smith,
71. W. B. Smith, 72. John S. Vinton, 73. W. B. Smith,
74. W. B. Smith, 75. John S. Vinton, 76. W. B. Smith,
77. W. B. Smith, 78. John S. Vinton, 79. W. B. Smith,
80. W. B. Smith, 81. John S. Vinton, 82. W. B. Smith,
83. W. B. Smith, 84. John S. Vinton, 85. W. B. Smith,
86. W. B. Smith, 87. John S. Vinton, 88. W. B. Smith,
89. W. B. Smith, 90. John S. Vinton, 91. W. B. Smith,
92. W. B. Smith, 93. John S. Vinton, 94. W. B. Smith,
95. W. B. Smith, 96. John S. Vinton, 97. W. B. Smith,
98. W. B. Smith, 99. John S. Vinton, 100. W. B. Smith,

